Praktische Anleitung

zu

Maaßanalysen.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Praktische Anleitung

zu

Maaßanalysen,

(Titrir-Methode)

besonders in

ihrer Anwendung auf die Bestimmung des technischen Werthes der chemischen Handelsproducte,

wie

Potasche, Soda, Ammoniak, Chlorkalk, Jod, Brom, Braunstein, Säuren, Arsen, Chrom, Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Blei, Silber, Indigo ꝛc. ꝛc.

von

Dr. H. Schwarz,

Privatdocenten der Chemie an der Universität zu Breslau.

Zweite,

durch Nachträge vermehrte Auflage.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1853.

Vorrede zur ersten Auflage.

Wenn ich dieses Schriftchen dem verehrten Publikum nur mit einem gewissen Mißtrauen in meine Kraft übergebe, so kann mich nichts anderes beruhigen, als die Hoffnung, daß die Wichtigkeit und allgemeine Nützlichkeit des vorliegenden Gegenstandes die Schwäche meiner Behandlungs- und Darstellungsweise vielleicht übersehen lassen wird.

Unter dem Titel »Maaßanalysen« versuchte ich die analytischen Methoden zusammenzufassen, die man in Frankreich mit dem Gesammtnamen »Dosages à liqueurs titrées« oder »à la voie humide« zu bezeichnen pflegt. Ich habe diese Bezeichnung gewählt im Gegensatze zu den bis jetzt gebräuchlichsten quantitativen Bestimmungen, die ihre Endresultate durch die Waage zu finden gewohnt sind, also zu den Gewichtsanalysen.

Mittelst dieser Maaßmethoden ist es gelungen, die quantitative Analyse in das praktische Leben einzuführen. Ich würde mich hinreichend belohnt finden, wenn es mir gelingen sollte, nur Etwas dazu beizutragen, auch in Deutschland die Bahn zu erweitern, auf der die Wissenschaft in das emsige Schaffen der Industrie und Technik eindringt. Nur durch die möchlichste Vereinfachung der analytischen Bestimmungen ist es möglich, der Produktion und dem Handel mit chemischen Substanzen jene feste Basis der Reellität zu geben, die zum Blühen und Gedeihen desselben so unumgänglich

nothwendig geworden ist. In der That, sollte es dahin kommen, daß es möglich ist, jeden Augenblick den Gehalt einer vorliegenden Probe von Soda, Chlorkalk ꝛc. an wirksamen Bestandtheilen mit Genauigkeit auszumitteln, so leuchtet es ein, daß damit alle Verfälschungen, alle Täuschungen in sich zerfallen.

Bis auf wenige, erst während des Druckes dieses Werkchens publicirte Maaßbestimmungen, wird man, wie ich glaube, alles bis jetzt Bekannte und hierher Gehörende wiederfinden. Die rapiden Fortschritte der Chemie machen eine absolute Vollständigkeit, hier wie bei anderen naturwissenschaftlichen Werken, zur Unmöglichkeit.

Breslau, den 9. November 1849.

Der Verfasser.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Obwohl seit dem Erscheinen dieser Schrift nur wenige Jahre verstrichen, sind doch durch die Anstrengungen vieler Chemiker eine solche Anzahl neuer Bestimmungsmethoden auf maaßanalytischem Wege aufgefunden worden, daß eine Vervollständigung der Schrift nöthig wurde. Die neue Auflage ist im Interesse der Besitzer der ersten in der Weise hergestellt, daß die neuen Methoden in Form von Nachträgen angeschlossen wurden, welche der Herr Verleger auf meinen Wunsch den Besitzern der ersten Auflage auch besonders abzulassen bereit ist.

Während im Anfange die Maaßanalysen einzig und allein zur Aushülfe für die Technik erfunden wurden, haben sie sich heutzutage immer mehr und mehr Terrain auch in den rein wissenschaftlichen Beziehungen erobert, und schon wird von bedeutenden chemischen Autoritäten die Meinung ausgesprochen, daß sie in kurzer Zeit die Gewichtsanalyse, zum größten Theile wenigstens, aus unseren Laboratorien verdrängen werden. Es gereicht dem Verfasser zur größten Freude, daß auch unsre Fabrikanten immer mehr den Werth erkennen, welchen diese einfachen und genauen Bestimmungsmethoden für sie haben.

Zum Bezug der nöthigen Apparate kann ich die Apparatenhandlung von Luhme und Co. in Berlin, und von Büchler in Breslau bestens empfehlen.

Breslau, im April 1853.

Der Verfasser.

Inhalt.

Nachträge.

Einleitung.

§. 1.

Die Bedeutung der Chemie ist seit ungefähr 50 Jahren auf eine so rapide Weise gewachsen, daß sie, die bis zur Zeit Lavoisier's sich fast nur in mystischen Spielereien und empirischen Recepten erging, jetzt als eine der sichersten und klarsten aller Wissenschaften einen geachteten Platz unter ihren Mitschwestern einnimmt. Fragen wir nun, wodurch dieser große Umschwung eingetreten, so können wir als Ursache hiervon hauptsächlich das feste Gründen derselben auf Zahlen, mit einem Worte, die Entdeckung der Aequivalente und die genaue Ausbildung der quantitativen Analyse angeben.

Das bis jetzt noch am meisten übliche Verfahren, das man bei eben dieser Analyse in Anwendung bringt, besteht im Allgemeinen darin, daß man die verschiedenen zu bestimmenden Körper, theils für sich, theils in genau bekannten Verbindungen als unlösliche Niederschläge abscheidet, und in diesem Zustande, oder, wo dies nicht angeht, als zur Trockne gebrachte Rückstände wägt. Ich erwähne als Beispiele nur das Kupferoxyd, das Chlorsilber, den schwefelsauren Baryt, das schwefelsaure Natron u. s. w. Nur bei wenigen Körpern wägt man den durch das Austreiben einer flüchtigen Substanz verursachten Verlust, oder die durch irgend ein Reagens absorbirte Menge; noch seltener mißt man das Volumen irgend eines entwickelten Gases. Man bezeichnet diese Art von Analysen nicht mit Unrecht als den trocknen Weg (voie seche), weil man in den meisten Fällen durch Glühen oder starkes Trocknen die zu wägenden Substanzen auf eine constante Zusammensetzung zu bringen sucht, obwohl allerdings zu den vorhergehenden Operationen meist wässerige Flüssigkeiten in Anwendung gebracht werden. Diese Methode bot in der Hand eines geschickten Chemikers neben sehr genauen Resultaten die Möglichkeit, damit alle nur möglichen Substanzen in den verschiedenartigsten Gemischen ana-

lysiren zu können. Mit dem steigenden Einfluß der Chemie auf Agricultur und Technik ergab sich aber bald, daß diese Art der Analyse nur für streng wissenschaftliche Untersuchungen anwendbar war. Abgesehen davon, daß diese Methode zu ihren mannichfaltigen Operationen stets eines wohl eingerichteten Laboratoriums bedurfte, waren auch dieselben, ich nenne nur das Filtriren, Auswaschen, Abdampfen, Glühen und oftmals wiederholte Wägen, so zeitraubend, so schwierig ohne die gröbsten Fehler für den Ungeübten durchzuführen, daß darin ein großer Theil des Mißtrauens zu suchen ist, mit dem sich der Fabrikant von der quantitativen Analyse, und somit von dem für ihn fruchtbarsten Theil der Chemie abwandte. Das praktische Leben bedarf meistens nur einer annähernden Bestimmung von wenigen Körpern auf einmal, die sich immer wiederholen; aber diese muß mit großer Schnelligkeit, mit geringen Mitteln und selbst von ungeübten Händen ausgeführt werden können. Frankreich, dem Lande, wo die Wissenschaft in so inniger Berührung mit dem Leben steht, war es vorbehalten, dieses Problem zu lösen; der Weg war gebahnt durch das ausgezeichnete Gewichts- und Maaßsystem dieses Landes, das Bedürfniß drängte sich durch die steigende Entwicklung der Industrie in den Vordergrund, Gay-Lussac betrat die Bahn durch seine berühmte Abhandlung über den nassen Weg bei der Silberbestimmung. Alkalimetrie und Chlorometrie folgten bald, und die Bestrebungen einer Menge junger Chemiker in der letzten Zeit versprechen, daß bald kein Element auf diesem Wege unbestimmbar bleiben wird.

Wenn man nun nach dem gemeinschaftlichen Princip aller dieser Bestimmungsmethoden frägt, so ist es ganz einfach folgendes: Während früher die Menge des durch irgend eine Reaction erzeugten Stoffes bestimmt wurde, wird hier die Menge des erzeugenden Stoffes ermittelt, d. h. die Quantität Reagens, die zur Vollendung irgend einer Reaction nöthig ist. Um dies mit Leichtigkeit erreichen zu können, bedient man sich verschiedener Lösungen, deren Gehalt an Reagens in einem bestimmten Gewichte oder Volumen Flüssigkeit bekannt ist. Man kennt denselben entweder schon durch das Abwägen einer bestimmten Quantität Reagens, und Auflösen zu einem bekannten Volumen Flüssigkeit, oder man findet ihn, bald durch das gewöhnliche analytische Verfahren, bald durch die Prüfung der Lösung an einer bekannten Menge der zu bestimmenden Substanz in reinem Zustande *).

*) So wird z. B. die Normalsäure zur Pottascheprüfung entweder dadurch dargestellt, daß man genau 49 Gr. reines Schwefelsäurehydrat abwiegt, und mit destillirtem Wasser bis zu einem Liter verdünnt; oder man bereitet eine beliebig verdünnte Schwefelsäure, und prüft ein bestimmtes Volumen derselben (z. B. 100 Cubikcentimeter) durch Fällung mit Chlorbarium oder durch acidimetrische Sät-

Diese Reagenslösungen von bekanntem Gehalt nennt man Liqueurs titrées, titrirte Flüssigkeiten. Es sei mir erlaubt, diesen sonst etwas unverständlichen Ausdruck der Kürze halber beizubehalten. »Eine Flüssigkeit titriren«, heißt also, den Gehalt derselben an Reagens finden.

Der Ausdruck »nasser Weg (voie humide)« war zwar zunächst bloß bei der Silberbestimmung dem Verfahren der Cupellation, als dem »trocknen Wege«, gegenüber gesetzt; indessen nach der obigen Auseinandersetzung dürfte es auch nicht unpassend sein, beide verschiedenen Klassen von Analysen so zu unterscheiden. Es wäre jedoch wohl eine Collectivnahme, wie »Maaßanalysen« im Gegensatz der »Gewichtsanalysen«, vorzuziehen. Diese Methoden sind in Deutschland selbst vielen Chemikern von Fach kaum anders als durch Lectüre bekannt; man findet sie höchst selten hier und da in Fabriken angewendet, während sie doch von jedem Industriellen, jedem Pharmaceuten praktisch geübt zu werden verdienten. Ein längerer Aufenthalt in Paris gab dem Verfasser Gelegenheit, diese Art von Analysen sowohl aus den Vorlesungen von Pelouze, als auch durch praktische Arbeiten in dessen Laboratorium kennen zu lernen. Er fühlt sich gedrungen, jenem berühmten und liebenswürdigen Gelehrten an diesem Orte seinen besten Dank für die große Freundlichkeit auszusprechen, mit der er seine Studien in Paris unterstützt hat.

Dem vorzüglichen französischen Gewichts- und Maaßsysteme verdankt die Chemie sehr viel von ihrer klaren und einfachen Darstellungsweise; dasselbe war es auch, das diese Maaßmethoden überhaupt möglich machte. Bekanntlich herrscht in jenem ganz auf das Decimalsystem beruhenden Systeme ein inniger Zusammenhang zwischen Volumen und Gewicht. Ein Liter Wasser (1000 Cubikcentimeter) im Zustande der größten Dichtigkeit, bei $+4^{0}$ C., abgemessen, wiegt genau ein Kilogramm oder 1000 Grammen; ein Cubikcentimeter entspricht daher genau einem Gramm. Die bei den Maaßanalysen nun am häufigsten vorkommende Frage ist die, wie viel Reagens in einem bekannten Volumen einer Normallösung enthalten sind. Habe man also z. B. ein Liter Normallösung mit 34,58 Gr. Kochsalz bereitet, und habe man von dieser Lösung etwa 36,3 C.C. *) gebraucht, um das Silber einer Münze ꝛc. zu fällen, so ergiebt eine einfache Multiplication, bei richtiger Stellung des Komma's, wie viel Kochsalz in diesem Volumen enthalten ist.

---

tigung mit reinem kohlensaurem Kali auf seinen Gehalt an freier Schwefelsäure, wonach man die nöthige Verdünnung mit Wasser oder den noch nothwendigen Zusatz von Schwefelsäure berechnet.

*) C.C. ist die Abkürzung für Cubikcentimeter, Gr. die für Gramm.

1*

34,58
0,0363

10374
20748
10374

nämlich = 1,255254 Gr. Chlornatrium.

Man vergleiche nun damit unsere Rechnung mit Pfund, Loth, Quentchen, Gran, — Maaße, Nöseln, Cubikzollen und Cubiklinien.

Zur Ausführung der Maaßmethoden, besonders zum Abmessen der Reagenslösungen, bedarf man einiger eigenthümlich construirten Instrumente. Vergönne man mir einige Zeilen, um die nothwendigsten derselben anzuführen, mit denen ich selbst alle bis jetzt bekannten Maaßmethoden durchgemacht habe.

1. Burette.

Fig. 1.

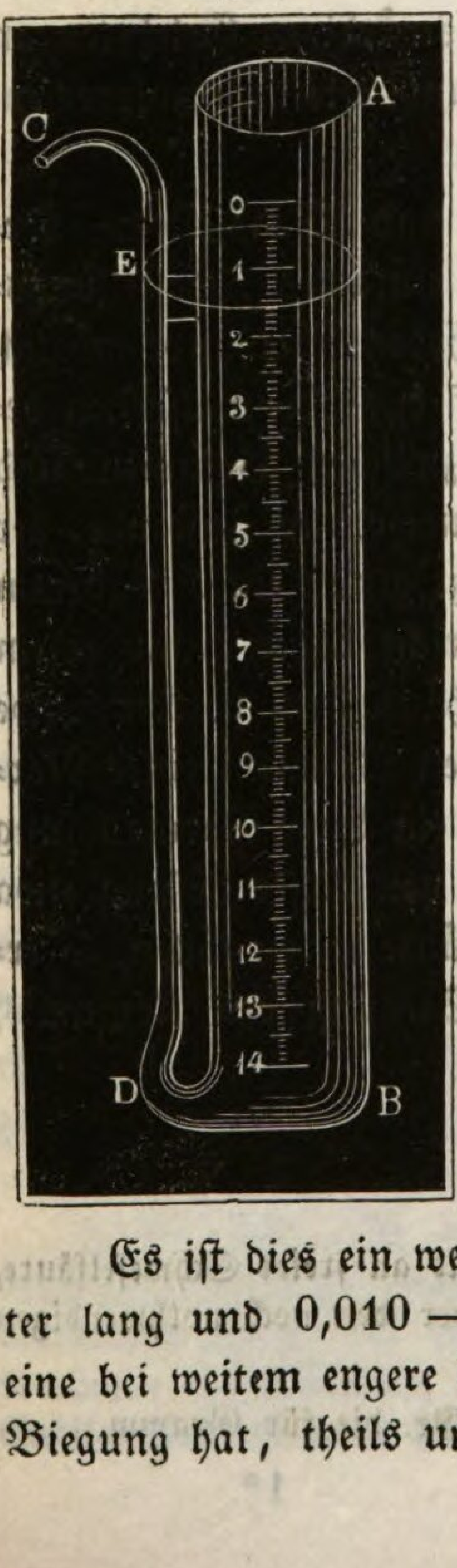
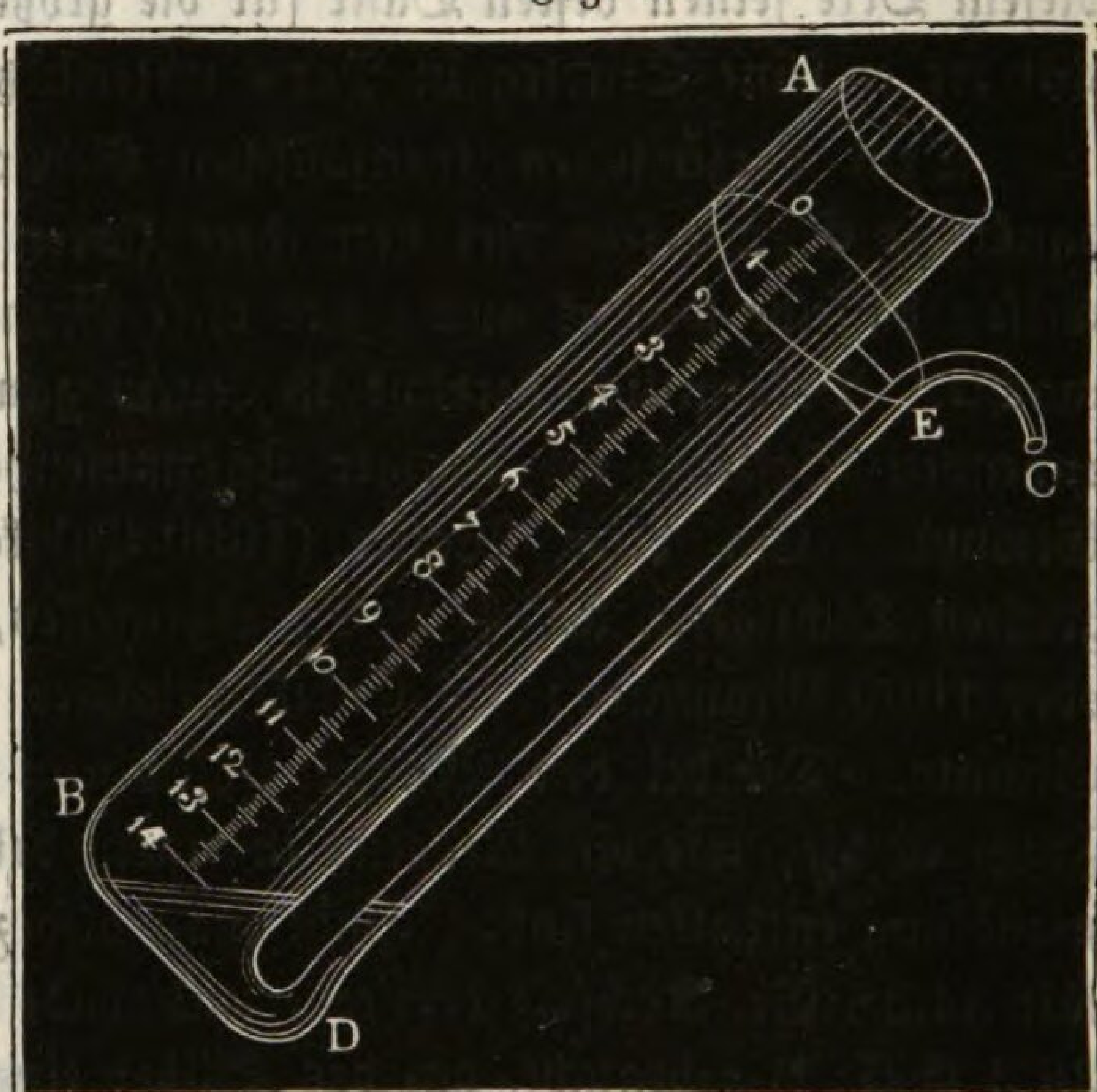


Fig. 2.



Es ist dies ein weiteres Glasrohr *AB*, ungefähr 0,25 — 0,30 Meter lang und 0,010 — 0,015 Meter im Lichten. Bei *B* befindet sich eine bei weitem engere Ausflußröhre *DC* angelöthet, die bei *D* eine kleine Biegung hat, theils um die letzten Tropfen bequem ausgießen zu können

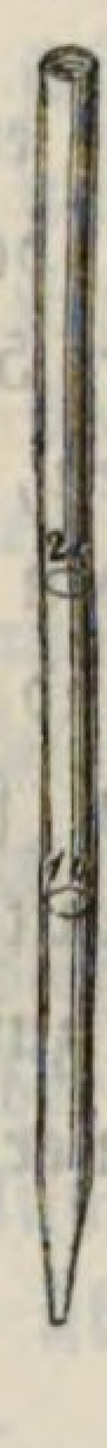
(Fig. 2), theils um das Anblasen zu erleichtern und das Instrument weniger zerbrechlich zu machen. Zu diesem Ende ist auch diese Ausflußröhre entweder durch einen feinen Draht und Wachs bei *E*, oder durch einen Glasfaden, der die ganze Länge der beiden Röhren entlang läuft, mit *AB*, verbunden. Die Ausflußröhre ist außerdem am Ende etwas herabgebogen, damit kein Tropfen an ihr herabrinnt; zu diesem Zweck ist es auch vortheilhaft, den Rand ihrer Mündung mit etwas Talg oder Wachs zu bestreichen. Die weitere Röhre ist in Cubikcentimeter und Zehntelcubikcentimeter eingetheilt. Natürlich geschieht die Graduation mit Wasser, weil der durch die Capillarität höhere Stand der Flüssigkeit in der Ausflußröhre mit in Rechnung gezogen werden muß. Die oberste Marke ist mit 0 bezeichnet. Sie liegt etwas unter der Mündung der weiteren und noch unter dem höchsten Punkte der Biegung der Ausflußröhre, um die Heberwirkung derselben zu vermeiden, und die übrigen Cubikcentimeter werden von dort abwärts gezählt. Die Zeichen der halben Cubikcentimeter zeichnen sich vor denen der übrigen Zehntel etwas aus, um dadurch das Ablesen zu erleichtern. Die Burette faßt ungefähr 20—40 Cubikcentimeter. Auch der untere Theil ist nicht graduirt, da man ihn doch nicht ganz entleert. Ein Cubikcentimeter liefert ungefähr 12—16 Tropfen. Man thut endlich gut, mehrere Buretten für die verschiedenen Flüssigkeiten in Vorrath zu haben.

2. Pipette.

Fig. 3.



Fig. 4.



Es sind dies Röhren von beistehender Form. Der obere und untere Rand sind matt abgeschliffen, damit man durch Aufsetzen des Fingers den Ausfluß reguliren kann. Sie tragen im Halse eine Marke, bis zu der, mit Flüssigkeit gefüllt, sie gerade 100, 50, 20, 10, 2, 1 Cubikcentimeter enthalten.

Die »Pipettes à l'écoulement,« die sehr zu empfehlen sind, werden so graduirt, daß sie, bis zu ihrer Marke angefüllt, gerade die bezeichnete Menge Flüssigkeit in einem Strahle ausfließen lassen. Man kann jedoch ohne alles Bedenken sich auch der ersteren bedienen, wenn man nur Sorge trägt, den letzten in der Mündung hängen bleibenden Tropfen nach einigem Warten durch Anlegen an die Gefäßwand und Ausblasen zu entfernen. Man braucht vielleicht, um reich assortirt zu sein, Pipetten von 100,

50, 25, 20, 10, 5, 2 und 1 Cubikcentimeter Inhalt, alle »à l'écoulement« graduirt.

3. Maaße.

a. Liter- und ½Litermaaß. Es sind dies Flaschen oder Stehkolben, mit etwas engem und langem Halse, auf dem ringsherum eine Marke eingetragen ist, bis zu der das Gefäß gerade 1000, resp. 500 Cubikcentimeter faßt.

b. Ein Stehcylinder, der ungefähr 100 Cubikcentimeter hält, mit Ausguß und in Cubikcentimeter getheilt.

4. Entbehrlichere Instrumente sind ferner folgende:

a. Eine Flasche mit eingeriebenem Glasstopfen, die bis zu einer Marke genau 100 Cubikcentimeter faßt. Man braucht sie nur zur Auflösung des Jods in der Sulphhydrometrie.

Fig. 5.



b. Ein kleiner Ballon (Fig. 5), der bis zu einer Marke am Halse genau 100 Gr. conc. Schwefelsäure von einem spec. Gewicht = 1,8427, d. h. reines Schwefelsäurehydrat, faßt.

c. Ein Thermometer, das bloß bis 40° C. geht, aber in Fünftelgrade eingetheilt ist. Es dient zu der eigenthümlichen Analyse der Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium nach Gay-Lussac, die beiläufig besprochen werden wird *).

Alle diese Instrumente erhält man in größter Vollkommenheit und zu einem mäßigen Preise bei dem Mechaniker Collardeau zu Paris, Faubourg St. Martin Nr. 56.

Außer ihnen bedarf man noch einiger Kolben, Bechergläser und Schaalen, eines kleinen Platintiegels, einer einfachen und einer doppeltziehenden Weingeistlampe, und einiger Glasstäbe und Glasröhren. Die unumgänglich nöthige Waage ist natürlich am besten so genau als möglich gearbeitet. Indessen reicht man auch mit einer guten Apothekerwaage vollständig aus. Wenn auch genaue Grangewichte zur Noth anwendbar sind, so ist doch der Gebrauch des Gramms und seiner Unterabtheilungen bei weitem vorzuziehen **).

---

*) Um ein Bersten desselben zu vermeiden, wenn es zufällig einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt würde, erweitert sich die feine Röhre desselben an ihrem leeren Ende zu einer kleinen Blase, welche das überschüssige Quecksilber aufnimmt.

**) Wenn man es möglich machen kann, so sehe man darauf, daß der Kilo-

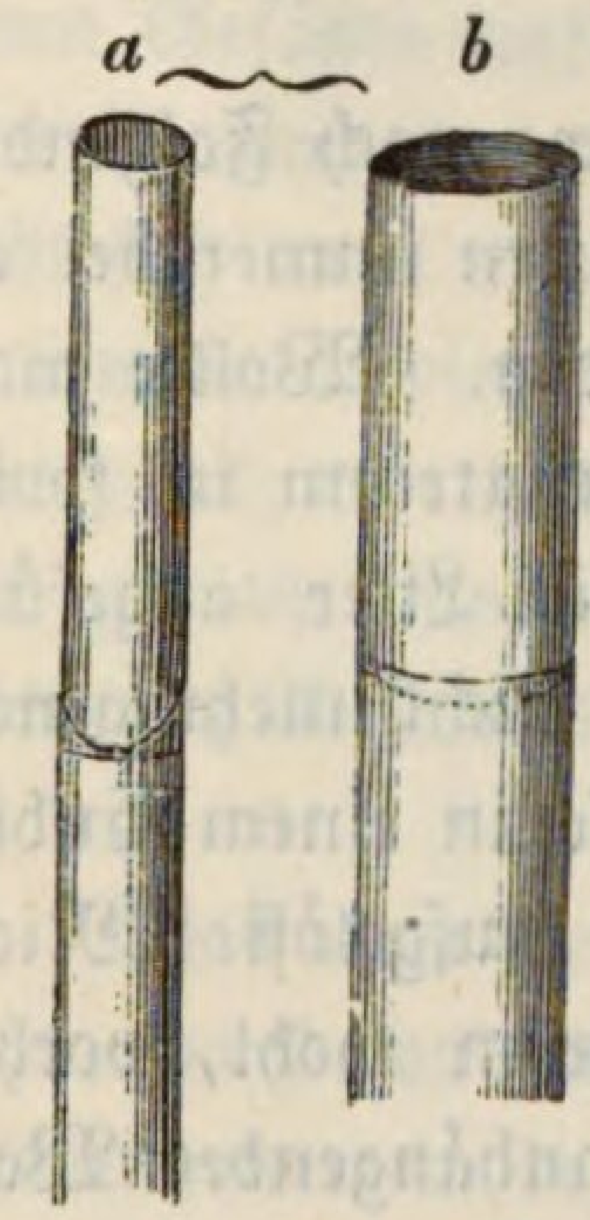
Zu empfehlen sind die Waagen und Gewichte vom Mechanikus **Oertling** in Berlin (Oranienburger Straße Nr. 51). Seine größeren Gewichtsstücke sind, zum Unterschiede von den ältern **Fortin**'schen Gewichten, statt wie diese Parallelepipeda darzustellen, mit einem Knopf zum Anfassen versehene Cylinder, was bedeutend zweckmäßiger ist.

Um hier einige Specialitäten der Anwendung jener Maaßinstrumente zu erwähnen, so muß man bei jedem Ablesen eines Flüssigkeitsstandes zuerst darauf sehen, daß keine Blasen denselben ungenau machen; durch Abwarten, Zerstören mit einem Glasstabe, im Nothfalle durch einen Tropfen Aether können sie entfernt werden.

Ferner muß die Flüssigkeitsoberfläche wagrecht stehen. Man erreicht dies bei den Buretten und Pipetten durch freies Herabhängenlassen, bei den größeren Maaßen, indem man beobachtet, ob der Stand der Flüssigkeit ringsherum mit der Marke übereinstimmt.

Endlich ist allgemein angenommen, daß von der durch die Capillarität erzeugten Kurve der untere Rand als Gränze der Flüssigkeit beim Ablesen angenommen werde (Fig. 6). Nur bei sehr tief gefärbten Lösungen, wie z. B. von übermangansaurem Kali, wird man vielleicht den oberen Rand wählen müssen, weil die andere Art abzulesen sehr unbequem sein würde. Dies ist, wie es sich von selbst versteht, nur bei Buretten anwendbar, wo mit der oberen Gränze auch die untere heraufrückt, nicht bei Pipetten und Maaßen, wo die untere Gränze feststeht. Natürlich muß das Auge in gleicher Höhe mit der Kurve stehen. Bei den Buretten muß man sich besonders in Acht nehmen, nicht durch zu hastiges Neigen derselben die Flüssigkeit aus dem weiteren Rohre zu verschütten. Dies pflegt besonders dann gern einzutreten, wenn in der Ausgußöffnung ein Tropfen hängen geblieben ist, der nun beim Neigen durch Adhäsion die Flüssigkeitssäule nicht vordringen läßt. Durch Hineinblasen in das engere, oder durch ein behutsames Saugen am weiteren Rohre wird derselbe beseitigt. Man füllt die Burette durch Eingießen bis etwas über die Marke und durch Abfließenlassen einiger Tropfen aus der Ausflußröhre, soweit dies nöthig, um den Flüssigkeitsstand mit der Nullmarke übereinstimmen zu lassen. Es kommt wohl vor, daß

Fig. 6.



---

gramm auch genau soviel wiegt wie ein Liter Wasser im Zustande der höchsten Dichtigkeit. Kleine Abweichungen sind natürlich unwesentlich. Desto wichtiger ist es, daß der Gewichtssatz unter sich vollständig übereinstimmt, d. h. daß z. B. das 100 Gr.-stück genau soviel wiegt als die kleinen Gewichtsstücke, die ebenfalls zusammen 100 Gr. ausmachen.

durch eben jene Adhäsion die Flüssigkeit selbst nach dem Aufrichten das ganze Ausflußrohr bis zur Mündung ausfüllt. Es wird nöthig sein, dies durch eine gelinde Erschütterung zu beseitigen.

Die Pipetten werden entweder durch Eintauchen oder Einfüllen (s. die Silberbestimmung), oder endlich durch Auffaugen angefüllt. Man erhebt dabei die Flüssigkeit etwas über die Marke, entfernt den Mund und setzt den Zeigefinger rasch oben auf. Derselbe muß weder zu trocken noch zu feucht sein. Im ersteren Falle erlaubt er auch beim festesten Aufdrücken keinen vollständigen Schluß, im zweiten muß man ihn vollständig lüften, damit nur überhaupt irgend etwas ausfließt. Die Pipette wird dabei von den Spitzen des Daumens und des Mittelfingers gehalten.

Nun legt man die untere Mündung derselben an die Wand des Gefäßes, aus dem man aufgesogen hat, lüftet ein wenig den Finger und läßt bis zum gewünschten Stande unter beständigem langsamen Drehen ausfließen. In diesem Augenblicke hemmt man die weitere Entleerung durch festes Auffetzen des Zeigefingers, und bringt ohne Zeitverlust den Inhalt in das zur Analyse bestimmte Gefäß.

Als allgemein zu beobachtende Maßregeln wäre etwa noch Folgendes zu erwähnen. Vor allem müssen die Normalflüssigkeiten immer bei einer mittleren Temperatur bereitet und angewendet werden. Wollte man eine gewisse Quantität Reagens z. B. 100 Gr. Chlornatrium in soviel Wasser von 50° — 60° C. auflösen, daß damit ein Liter angefüllt würde, so wäre dieses Volumen nach dem Abkühlen nicht mehr genau 1000 Cubikcentimeter, sondern weniger; man hätte also in einem Cubikcentimeter nicht 0,1 Gr. Chlornatrium, sondern mehr aufgelöst. Nicht ganz reine und trockne Buretten und Pipetten thut man wohl, vorher mit etwas Normallösung auszuspülen, um nicht durch anhängendes Wasser ꝛc. den Titre zu verändern. Das Verfahren bei der Bereitung solcher Normallösungen, deren Gehalt durch vorhergehendes Abwiegen des reinen Reagens und Auflösung desselben zu einem bekannten Volumen Flüssigkeit bestimmt werden soll, ist übrigens im Allgemeinen folgendes: Man wiegt das möglichst reine Reagens, nachdem es gehörig getrocknet, genau ab, löst es in einem Kolben, in einem kleinen Volumen Wasser, entweder in der Kälte, oder wenn es nöthig wäre, in der Wärme auf, schüttet die Lösung durch einen passenden Trichter in das Maaß, spült mit etwas reinem Wasser sorgfältig nach, setzt fast bis zur Marke kaltes Wasser zu, und läßt, falls es nöthig, abkühlen. Alsdann wird sorgfältig, zuletzt mit Hülfe einer fein ausgezogenen Pipette bis zur Marke aufgefüllt, und nach Verschließung der Oeffnung mit dem Ballen der Hand durch vorsichtiges Schütteln genau gemischt. Ein etwa hierbei stattfindender Verlust ist gleichgültig, da man doch nur etwas von der schon bereiteten

Normalflüssigkeit verliert, nicht etwa das Verhältniß des Reagens zum Volumen ändert, die Stärke der Lösung vermehrt oder verringert. In dem Falle, wo man den Titre einer Lösung durch vorhergehendes Probiren derselben mit reiner Substanz regelt, ergiebt eine leichte Rechnung und ein sorgfältiges Abmessen der Flüssigkeit, wieviel Wasser noch zuzusetzen sei, um den gewünschten Gehalt zu erzielen *).

Man thut wohl, einen Theil der concentrirteren Lösung im Rückhalt zu lassen, um nicht genöthigt zu sein, bei einer zu weit getriebenen Schwächung des Gehalts nochmals einzudampfen. Natürlich muß eine schließliche Normalbestimmung die Richtigkeit des berechneten Gehalts bestätigen.

Zu feinern Analysen wendet man auch wohl Zehntelnormallösungen an. Man erhält sie durch einfache Verdünnung mit der neunfachen Menge reinen Wassers, und ein Cubikcentimeter entspricht genau einem Zehntel-Cubikcentimeter der Normallösung. Die Anwendung derselben ist deshalb zu empfehlen, weil es etwas schwierig bleibt, 0,1 C.C. genau abzumessen.

Daß man die richtig titrirten Normallösungen in sorgfältig verschlossenen Gefäßen aufbewahren muß, um den Einfluß der Verdampfung auf eine Veränderung ihres Gehaltes so gering als möglich zu machen, versteht sich wohl von selbst. Die Lösungen von Reagentien, die einer Oxydation durch die Luft unterworfen sind, wie z. B. das schwefelsaure Eisenoxydul, vertheilt man am besten in mehrere kleinere, völlig angefüllte und gut verschlossene Flaschen. Die Flüssigkeit in einem einmal angebrochenen Aufbewahrungsgefäße muß dann rasch hintereinander verbraucht werden.

Was nun die Proben der zu prüfenden Substanz betrifft, so muß man, da besonders bei den Handelsproducten leicht ziemlich große Verschiedenheiten in den einzelnen Theilen eines Fasses, einer Barre ꝛc. vorkommen können, darauf Bedacht nehmen, eine Mischung von mittlerem Werthe zu bereiten. Man nehme dazu kleinere Mengen symmetrisch aus der Oberfläche, den Seiten, dem Boden und der Mitte der Masse, zerkleinere dieselben wohl und menge sie sorgfältig. Die Handelswaaren

---

*) Man habe z. B. eine Normalschwefelsäure zu bereiten, von der 100 C.C. genau ein Aequivalent kohlensaures Kali (6,92 Gr.) sättigen. Von der vorhandenen, verdünnten Schwefelsäure brauche ich aber 35,2 C.C., um jenen Zweck zu erreichen. Ich habe alsdann, um 1 Liter Normalsäure darzustellen, nur 352 C.C. meiner Säure abzumessen, und auf 1000 C.C. mit reinem Wasser zu verdünnen. Um 6,92 Gr. kohlensaures Kali zu sättigen, bedarf ich 4,00 Gr. reiner Schwefelsäure. Habe ich nun in 10 C.C. der mir zu Gebote stehenden Säure durch Fällung mit Chlorbarium 0,750 Gr. Schwefelsäure gefunden, so messe ich 53,3 C.C. derselben ab, die nach dem Ansatz »750 : 4000 = 10 : x«, fast genau 4,00 Gr. reine Schwefelsäure enthalten, und verdünne sie mit reinem Wasser bis zu 100 C.C. 533,3 C.C. müssen zu einem Liter Normalsäure verdünnt werden.

werden meistens in dem gerade vorliegenden Feuchtigkeitszustande analysirt; es kann auch wohl ein vorhergehendes Trocknen über conc. Schwefelsäure, bei 100° C. oder mäßiges Glühen sich nöthig machen, falls es wünschenswerth erscheint, auch die hygroskopische Feuchtigkeit, das Krystallisations- oder das fester anhängende Halbhydratwasser zu bestimmen.

Um das öftere Abwägen derselben Substanz zu ersparen, um ferner eine größere Genauigkeit selbst mit schlechteren Waagen und Gewichten zu erzielen, so wie endlich auch, um eines genaueren Mittelwerthes um so sicherer zu sein, thut man wohl, vielleicht das Zehnfache der zur Probe nöthigen Menge zu *) einem größeren Volumen Wasser, z. B. zu 100, 500, 1000 C.C. aufzulösen, und davon resp. 10, 50, 100 C.C. zur Analyse zu verwenden. Daß man natürlich die Reaction auf alle Theile der zu untersuchenden Flüssigkeit durch sorgfältiges Agitiren ausdehnen muß, so wie, daß man sich hier wie anderswo vor allen Verlusten zu hüten hat, versteht sich von selbst.

Was endlich die Berechnung der Resultate betrifft, so wird sie durch eine verständige Titrirung der Normalflüssigkeiten, so wie durch ein zweckmäßiges Abwägen der Substanz ungemein vereinfacht. Bis jetzt kann man wesentlich drei Arten unterscheiden, den wahren Gehalt aus den Resultaten zu ermitteln.

1. a) Man löse 1 — 10 — 100 Gr. Reagens zu 100, 500, 1000 Cubikcentimeter Flüssigkeit auf. Man weiß dadurch, wieviel Reagens in 10, 50, 100 C.C. der Normalflüssigkeit enthalten sind, und wäge nun von der zu untersuchenden Substanz genau soviel ab, daß diese Menge, falls es der absolut reine Stoff wäre, mit den 10, 50, 100 C.C. der Normallösung gerade die Reaction vollenden würde. So ergeben die verbrauchten Volumina direct die gesuchten Procente.

b) Während man bei der vorigen Methode die abzuwägenden Mengen der Substanz sich nach dem Gehalt der Normallösungen richten ließ, kann man auch ein für allemal 1 Gr. der Substanz abwägen, und die Reagenslösungen so reguliren, daß 10, 50, 100 C.C. derselben zur Vollendung der Reaction genügen.

So erhält man ebenfalls durch die Volumina direct die Procente; außerdem aber auch die in der zu analysirenden Masse enthaltenen Stoffe in Milligrammen.

Falls die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers ungefähr be-

---

*) Ich sage »zu einem größeren Volumen rc.« statt »in u. s. w.«, weil ich andeuten will, daß die fertige Lösung, nicht das bloße Auflösungsmittel, jenen Raum von 100 rc. C.C. einnehmen soll. Das Verfahren ist ganz ähnlich wie bei der Bereitung der Normalflüssigkeiten (s. oben).

kannt ist, kann man auch wohl soviel davon abwägen, als etwa 1 Gr. des reinen Stoffes enthalten dürfte. Alsdann braucht man nur auf einmal 100 C.C. der Normallösung zuzusetzen und die kleinen Differenzen durch Zehntelauflösungen auszugleichen; (s. das Genauere bei der Silberbestimmung).

2. Man löse ein (oder mehrere) Aequivalente Reagens zu 10 — 1000 Volumen Normallösung auf, und wäge ebenso ein Aequivalent als Probe der Substanz ab. Aus den Voluminibus ergeben sich die Procente. Zur Bestimmung des mit Kohlensäure oder Wasser verbundenen Kali's in der Pottasche löse man also z. B. 49,0 Gr. Schwefelsäurehydrat zu 1000 C.C. Normalflüssigkeit auf, und wäge dann 4,72 Gr. der zu untersuchenden Pottasche ab. Bestände sie aus absolut reinem Kali, so würde man 100 C.C. Normalsäure zur Sättigung verbrauchen. Es sind natürlich weniger nöthig, so z. B. bloß 30 C.C.; in diesem Falle enthielte die Pottasche auch genau 30% reines Kali. Wollte man die Procente an kohlensaurem Kali wissen, so hätte man 6,92 Gr. abzuwägen. Zur Sodaprüfung würde ein Gewicht der Probe von 3,12 Gr. die Procente an Natron, ein Gewicht von 5,32 Gr. die Procente an kohlensaurem Natron geben *). Dies ist ohne Zweifel die Methode, die durch ihre rationelle Begründung am meisten anspricht, die bei den neuesten Bestimmungen schon angewendet wird, und die ohne Zweifel immer mehr um sich greifen dürfte.

3. Bei den durch das Aufbewahren sich verändernden Reagenslösungen, deren Gehalt immer erst kurz vor einer neuen Reihe von Analysen durch eine Prüfung mit reiner Substanz bestimmt werden muß, kann natürlich von einer solchen Erleichterung des Rechnens nicht die Rede sein.

Man ist gezwungen, jedesmal auf eine besondere Rechnung zu recurriren **).

---

*) Nach Gmelin ist das Aequivalentgewicht:
des Schwefelsäurehydrats = 49.
des Kali's . . . . . = 47,2, des kohlensauren Kali's = 47,2 + 22 = 69,2,
des Natrons . . . . = 31,2, des kohlensauren Natrons = 31,2 + 22 = 53,2.

**) Wenn a Gr. reiner Substanz b Volumina Reagenslösung gebrauchen, c Gr. unreiner Substanz aber d Volumina bedürfen, so setze man folgende zwei Proportionen an, um den Gehalt der unreinen Substanz an reiner in Grammen (x) und Procenten (y) zu finden. $b : d = a : x$ und $c : x = 100 : y$.

Wird also 1 Gr. reines Eisenoxydul (a) durch 50 C.C. (b) einer Auflösung von übermangansaurem Kali zu Eisenoxyd oxydirt, und brauchen 2 Gr. Eisenerz (c) nach ihrer Auflösung in Salzsäure 40 C.C. derselben Reagenslösung (d), so enthalten sie (nach der Formel $50 : 40 = 1{,}000 : x$) 0,800 Gr. reines Eisenoxydul oder (nach der Formel $2{,}000 : 0{,}800 = 100 : y$) 40%.

Ich werde mich bemühen, die in dieser Schrift vorkommenden Zahlenangaben möglichst nach der Methode 2, und zwar nach den Gmelin'schen Aequivalentzahlen, anzuführen, die durch ihre Einfachheit sehr für sich einnehmen; daneben aber auch, so weit es thunlich, die von den Erfindern benutzten Zahlen angeben.

Die Reichhaltigkeit des Stoffes, die Menge der zu beschreibenden Methoden der Analysen, zwingt mich, auf eine Eintheilung desselben zu denken. Die Mannichfaltigkeit, in der sich dieselben bewegen, macht eine strenge Systematik dabei fast unmöglich. Statt einer einfachen Nebeneinanderstellung will ich aber doch wenigstens eine Gruppirung des Zusammengehörigen vornehmen, ohne aber selbst hierbei mich in den strengsten Gränzen halten zu können.

§. 2.

Erste Gruppe. Sättigungsanalysen.

Die erste Gruppe sondert sich von den übrigen durch die ihr eigenthümliche Reaction, welche die Alkalien auf die Säuren ausüben. Die analytischen Operationen laufen am Ende auf die Bildung neutraler Salze, auf die Sättigung hinaus. Die Farbenwandlungen, welche die Lackmustinctur durch überschüssige Säuren oder Alkalien erleidet, dienen als Zielpunkte der Reactionen. Es gehören hierher:

A. Alkalimetrie.
B. Boraxprüfung.
C. Acidimetrie.
D. Stickstoffbestimmung *).

Als accidentell zu der Alkalimetrie sind noch einige Bestimmungen zu erwähnen, die theils wenig begründet und gebräuchlich sind, theils nicht ganz mit Recht zu den Maaßanalysen gezählt werden dürfen, die jedoch oft gelungene Versuche darbieten, auch die Nebenbestandtheile der käuflichen Alkalien in den Kreis der merkantilischen und technischen Analyse zu ziehen. Man sehe dieselben unter §. 4.

---

*) Die Rohrzuckerbestimmung nach Peligot, obgleich streng genommen auch hierher gehörend, läßt sich doch nicht gut von der Bestimmung desselben Körpers nach Barreswill trennen, und mag daher an jener Stelle erwähnt werden.

§. 3.

A. Alkalimetrie.

Der Zweck dieser analytischen Methode ist die Prüfung der im Handel vorkommenden rohen Alkalien auf ihren Gehalt an den allein für gewisse technische Zwecke brauchbaren, d. h. kaustischen und kohlensauren Alkalien. Die Substanzen, auf die sie sich also besonders hinwenden wird, sind Pottasche, Varek, Kelp, künstliche und natürliche Soda, Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammoniak.

Zuerst prüfte man diese Substanzen, und man thut dies in Deutschland wohl heut zu Tage noch, durch das Aussehen, den Geschmack, endlich das specifische Gewicht ihrer Lösungen. Ich erinnere nur an die für Laugen gebräuchliche Eiprobe. Genauere Methoden waren die der Wägung des durch Chlorbarium gefällten, kohlensauren Baryts, der Messung der durch Säuren entwickelten Kohlensäure. In der neuesten Zeit hat das Verfahren von Will und Fresenius, das sie auch bei der Acidimetrie, der Braunsteinprüfung ꝛc. anwandten, Epoche gemacht.

Es besteht im Kurzen darin, daß man die Menge der durch eine stärkere Säure ausgetriebenen Kohlensäure als Verlust ermittelt.

Wenn auch in Beziehung auf Genauigkeit hier nichts zu wünschen übrig bleibt, so möchten doch die vielfachen, zeitraubenden Wägungen dazu beitragen, diese Analyse weniger aufkommen zu lassen, als sie es in der Hand eines geschickten Chemikers verdient.

Die jetzt zu beschreibende Maaßmethode wurde zuerst von Descroizilles entdeckt und von Gay-Lussac, dem gerade dieser Theil der Chemie so viel verdankt, weiter ausgebildet. Sie ist nun im Kurzen folgende: Man neutralisire eine bestimmte Menge des vorliegenden rohen Alkali's mit einer verdünnten Schwefelsäure von bekanntem Gehalt, bis der Farbenwechsel der Lackmustinctur, der Uebergang aus der blauen in die zwiebelrothe Farbe einen geringen Ueberschuß von Schwefelsäure anzeigt.

Man hat gerade die Schwefelsäure zu diesem Zwecke deswegen gewählt, weil ihre verdünnte Lösung am wenigsten leicht ihren Gehalt ändert, und weil sie in der kleinsten Menge am stärksten auf Lackmus wirkt. Sind Chlormetalle oder salpetersaure Metalloxyde vorhanden, so treibt sie zwar die Salzsäure, resp. Salpetersäure ebenfalls aus; aber diese wirken ganz ähnlich, wie sie selbst, auf das Lackmus.

Der Vorschlag von Buchner, statt ihrer eine Auflösung von Weinsäure anzuwenden, der sich dadurch empfiehlt, daß man diese Säure leichter

rein und trocken erhalten, und auch genauer abwiegen kann, möchte an dem bekannten Verhalten der Weinsäurelösungen, leicht zu schimmeln, scheitern.

Zur Bereitung der Normalschwefelsäure stelle man sich vor allen ein reines Schwefelsäurehydrat von dem spec. Gewicht 1,8427 bei 15° C. dar. Man bringe dazu käufliche concentrirte Schwefelsäure in eine Platina- oder Glasretorte und destillire davon ungefähr ¼ ab. Alsdann wechsele man die Vorlage, und fange die nun übergehenden ²/₄ als das gewünschte Product auf. Bei der Destillation aus einer Glasretorte muß man, um das Stoßen zu mäßigen, Platindraht, Körner von Osmium-Iridium oder Quarzitschuppen in dieselbe bringen, auch wohl auf einen Drahtkranz setzen, und nur von der Seite erhitzen. Die heißen destillirenden Tropfen würden die Vorlage unausbleiblich sprengen, wenn nicht der Hals der Retorte so weit in dieselbe hineinreichte oder durch ein Platinblech verlängert würde, daß sie unmittelbar in die schon vorher überdestillirte Säure fielen. Der Rückstand in der Retorte enthält die nicht flüchtigen Verunreinigungen. Fehlen diese, so kann auch nach Abdestillation des ersten Viertels der Rest direct angewendet werden. Zur bessern Erreichung des vorliegenden Zwecks setzen Einige auch etwas wasserfreie oder rauchende Schwefelsäure vor der Destillation zu. Das reine Schwefelsäurehydrat, $SO^3 + HO$, wird in einer trocknen, gut durch einen Glasstopfen zu verschließenden Flasche aufbewahrt *).

Von dieser Säure müssen nun zur Erreichung eines rationellen Titre's nach Methode 2 (s. o.) 49,0 Gr. auf 1 Liter Probesäure, in einem Becherglase oder einem weitmündigen Kolben abgewogen werden, wobei man darauf zu sehen hat, daß nicht durch zu großen Zeitverlust beim Wägen die Säure zuviel Wasser aus der Luft anziehe **).

---

*) Für den Techniker bleibt es etwas schwierig, sich auf diesem Wege reines Schwefelsäurehydrat zu verschaffen. Er thut besser, gewöhnliches englisches Vitriolöl zu nehmen, davon 50 — 55 Gr. zu einem Liter zu verdünnen, und nun durch Probiren (s. oben Bereitung der Normallösungen) mit reinem kohlensauren Natron die Menge des noch zuzusetzenden Wassers zu ermitteln. Die verkäufliche destillirte Schwefelsäure ist selten wasserfrei genug.

**) Die von Gay-Lussac und Descroizilles angegebene Menge ist 100 Gr. auf 1 Liter Normalsäure. Diese 100 Gr. reines Schwefelsäurehydrat nehmen einen Raum von 54,268 C.C. bei 15° C. ein. So viel faßt der oben erwähnte kleine Ballon bis zur Marke. Man füllt ihn mittelst eines fein ausgezogenen Glastrichters. Mit einem dünnen Glasröhrchen oder einem zusammengerollten Papiere wird die genauere Regulirung erzielt. Ist die Tara des Fläschchens bekannt, so giebt eine genaue Wägung neben dem absolutem Gewicht auch die Gewißheit, daß das specifische Gewicht wirklich 1,8427 beträgt.

50 C.C. Gay-Lussac'scher Probesäure sättigen genau 4,807 Gr. reines

Diese abgewogene Schwefelsäure bringe man vorsichtig in ein schon etwas Wasser enthaltendes Litermaaß, fülle, zuerst mit dem Spülwasser des Ballons, nach den obigen Regeln genau bis zu 1000 C.C. auf, und bewahre die gut gemischte Flüssigkeit in einem sorgfältig verschlossenen Gefäße.

Je nach der Natur der Basis, werden nun von den zu untersuchenden Substanzen verschiedene Mengen abgewogen; nämlich:

4,72 Gr. für Kali, 3,12 Gr. für Natron, 1,700 Gr. für Ammoniak.

Die Cubikcentimeter an verbrauchter Probesäure correspondiren dann den Procenten an reinem Kali ꝛc.

Sollten sie dem Gehalte an kohlensaurem Kali, Natron u. s. w. entsprechen, so müßte man 6,92 Gr. für Kali, 5,32 Gr. für Natron, 3,900 Gr. für Ammoniak abwiegen.

Die Ammoniaklösungen wiegt man in mehrfacher Menge des oben angegebenen Gewichts ab. Hat man z. B. die zehnfache Menge, 17,0 Gr. abgewogen, so müssen natürlich die erhaltenen Procentzahlen nachträglich mit 10 dividirt werden, um den wahren Procentgehalt zu finden. Ist das specifische Gewicht der Lösung bekannt, so kann man sie natürlich auch abmessen. Von Asche nimmt man wegen des geringen Gehalts an kohlensaurem Kali die zehn- bis zwanzigfache Menge des für Kali angegebenen Gewichts (47,2 Gr. — 94,4 Gr.) und wendet den Auszug mit möglichst wenig kochendem Wasser an. Zu diesem Ende rührt man sie in einer Schaale mit Wasser an, erhitzt zum Kochen, läßt absetzen und bringt die klare Flüssigkeit mittelst einer Pipette auf ein Filter. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation kann man den Rest von Kali durch Auswaschen auf dem Filter gewinnen.

Alkalilaugen wiegt man entweder als mehrfache Mengen der vorgeschriebenen Gewichte ab, und berechnet daraus leicht den procentischen Gehalt; oder wenn man das Volumen der ganzen Lösung kennt, so wird irgend eine bestimmte Menge abgemessen, aus den verbrauchten Voluminibus der Normalschwefelsäure diese selbst dem Gewichte nach, und endlich daraus nach Aequivalenten die disponible Alkalimenge berechnet *).

Kali, 3,183 Gr. reines Natron, 1,734 reines Ammoniak; diese Mengen müssen daher von den verschiedenen zu analysirenden Substanzen abgewogen werden. ½ Cubikcentimeter der verbrauchten Probesäure entspricht dann einem Procent reinem Kali ꝛc.

*) Man habe z. B. eine Bütte mit 500 Litern einer Holzaschenlauge. 50 C.C. davon werden durch 5 C.C. der Normalschwefelsäure gesättigt. Diese entsprechen 0,245 Gr. $SO^3 + HO$ oder 0,236 Gr. KaO. 50 C.C. sind $^1/_{10,000}$ von 500 Liter. Die ganze Menge Lauge enthält also 2,360 Kgr. reines Kali. Die Rechnung kann noch dadurch vereinfacht werden, daß man bedenkt, daß diese 5 C.C. Normalsäure gleich sind 5% von 4,72 Gr. reinem Kali also, = 0,236 Gr.

Beim Auflösen von größeren Mengen der Alkalien des Handels in bestimmten Voluminibus Wasser kann man einen geringen unlöslichen Rückstand vernachlässigen; bei einem größern muß man in wenig Wasser lösen, filtriren und das Maaß durch Auswaschen anfüllen.

Die nöthige Lackmustinctur wird durch Zerreiben einiger Brödchen, wie sie im Handel vorkommen, mit wenig Wasser, Aufkochen und Filtriren bereitet. Bei zu langer Aufbewahrung verdirbt sie leicht, indem ihre Farbe in das Rothe zieht.

Ein Tropfen Normalsäure reicht hin, um eine große Menge derselben zwiebelroth zu färben. Durch Eintauchen von feinem Briefpapier und sorgfältiges Trocknen wird das blaue, resp. rothe Lackmuspapier bereitet, das man zu dieser Analyse in ungefähr fingerbreite Streifen schneidet.

Durch freie Kohlensäure (und Borsäure) wird die Tinctur nur weinroth gefärbt. Das durch kohlensäurehaltige Flüssigkeiten schwach geröthete Lackmuspapier verliert durch Abdunstung der Säure beim Liegen an der Luft diese Farbe wieder.

Die besondere alkalimetrische Burette von Gay-Lussac zeichnet sich durch nichts aus, als daß sie gerade 50 C.C. hält, und bloß in halbe Cubikcentimeter eingetheilt ist. Durch Zählen der Tropfen erhält man die Unterabtheilungen. Eine gewöhnliche, in Zehntelcubikcentimeter getheilte Burette genügt natürlich vollständig.

Um nun auf das analytische Verfahren selbst zu kommen, so bringe man die Alkalilösung in ein hinreichend geräumiges Becherglas, und setze dasselbe auf ein Blatt weißes Papier; daneben kommt ein ungefähr gleich großes Gefäß zu stehen, in das man ein etwas größeres Volumen reines Wasser gebracht hat. Beide Flüssigkeiten werden nun mit wenig Lackmustinctur ungefähr gleich intensiv gefärbt, und alsdann das reine Wasser durch einen Tropfen Säure zwiebelroth nüancirt. Nun fülle man die Burette genau bis zur Nullmarke mit Normalsäure an, versetze die Alkalilösung durch Herumschwenken in Rotation, und füge tropfenweise die Säure hinzu. Je nach dem Verbindungszustande des vorliegenden Alkali's wird früher oder später ein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure und eine Weinfarbe der Flüssigkeit eintreten. Man notire das bis dahin verbrauchte Volumen Normalsäure, um daraus annäherungsweise den Grad der Kausticität des Alkali's berechnen zu können.

Hat man nämlich in der Probe:

a) nur kaustisches Alkali, so wird gar kein Aufbrausen stattfinden; der Uebergang der blauen Farbe in das Zwiebelrothe wird ohne Zwischenstufe erfolgen.

b) Bei neutralen, kohlensauren Alkalien werden unge-

fähr die ersten $^{11}/_{20}$ der im Ganzen nöthigen Säure verbraucht werden, um aus zwei Atomen neutralem kohlensaurem Alkali einerseits ein Atom schwefelsaures Alkali, andererseits ein Atom saures kohlensaures Alkali zu bilden, und aus letzterem, das noch alkalisch reagirt, etwas Kohlensäure zu entwickeln, die nun eine Weinfarbe bedingt.

c. Aus saurem, kohlensaurem Alkali wird der erste Tropfen Schwefelsäure Kohlensäure frei machen, welche die Weinfärbung hervorbringen wird*). Siehe übrigens das Nähere §. 4. im Anfange.

Von dem Momente an, wo dieser Uebergang der Farbe stattfindet, macht sich ein vorsichtigeres Zusetzen der Säure nöthig. Sobald an der Stelle, wo die Flüssigkeit hineinfällt, kein wesentliches Aufbrausen sich mehr bemerklich macht, darf man nur je zwei Tropfen auf einmal hinzubringen, indem man nach jedem Zusatz einen Strich mit der Spitze eines Glasstabes oder eines abgebrochenen Zündhölzchens auf einem Streifen blauen Lackmuspapier zieht. Endlich tritt, für ein geübtes Auge besonders durch Vergleichung mit dem rothgefärbten Wasser leicht erkennbar, ein plötzlicher Uebergang in die zwiebelrothe Färbung ein, und nun bleibt auch der Strich auf dem Lackmuspapier roth. Alsdann liest man die verbrauchten Volumina Normalsäure an der Burette ab, und zieht davon für jeden der nach dem Trocknen rothbleibenden Striche auf dem Lackmuspapiere 2 Tropfen = $1/8$ C.C. ab. Um ein ganz genaues Resultat zu erzielen, ist außerdem das Abziehen von nochmals zwei Tropfen nöthig, indem Experimente von Gay-Lussac gezeigt haben, daß die schwefelsauren Salze der Alkalien in den Verhältnissen, wie sie bei dieser Methode stattfinden, die Rothfärbung des Lackmus durch Säuren etwa um die erwähnte Menge verzögern. Löst man ungefähr so viel schwefelsaures Kali, als hier entstehen kann, in Wasser auf, und färbt die Lösung mit Lackmus

*) Um beiläufig ein Rechnungsbeispiel anzuführen, so wären bei einer Probe von Pottasche im Ganzen 20 C.C. der Normalsäure zur vollständigen Sättigung gebraucht worden. Die Pottasche enthielte also 20% reines Kali. Die Weinfarbe wäre aber erst durch 16 C.C. Schwefelsänre eingetreten, so wären 8,88% Kali an Kohlensäure, 11,11% an Wasser gebunden, oder 13,01% kohlensaures Kali, 13,22% Kalihydrat. Wäre x = dem an Wasser gebundenen Kali in Procenten, y = dem an Kohlensäure gebundenen Kali in Procenten, a die Cubikcentimeter der bis zur Zwiebelfarbe verbrauchten Normalsäure, b die bis zur Weinfarbe gebrauchten Cubikcentimeter, so hätten wir die Gleichungen

$$x + y = a \text{ und}$$
$$x + {}^{11}/_{20}y = b.$$

$${}^{9}/_{20}y = a - b,\ 9y = 20\,(a - b) \text{ oder } y = \frac{20\,(a - b)}{9}, \text{ oder endlich } y = \frac{20\,(20 - 16)}{9} = \frac{80}{9} = 8{,}88,$$

$$x = a - y = 20 - 8{,}88 = 11{,}11.$$

blau, so bringt erst der dritte Tropfen Normalsäure eine zwiebelrothe Färbung hervor.

In diesen Maaßanalysen einigermaßen geübte Analytiker tauchen das Lackmuspapier nur am Ende der Operationen ein paarmal ein, oder bedienen sich dessen auch wohl gar nicht. Man kann natürlich auch die Operation durch Zehntellösungen beenden. Eine zweite und dritte Probe führt auf nun sehr erleichterte Weise zur Bestätigung der Resultate. Ich habe nur nochmals zu wiederholen, daß bis auf das Abwiegen der Proben die Analyse für alle Alkalien gleich ist. Beimengungen neutraler Salze, wie Chlornatrium, schwefelsaures Kali ꝛc., schaden und hindern die Analyse durchaus nicht.

Bei der Analyse der künstlichen Soda treten indessen eigenthümliche Fehlerquellen ein. Bei dem Auslaugen der rohen Soda nämlich, welche basisches Schwefelcalcium (nach den Untersuchungen von B. Unger 3CaS + CaO) enthält, mit zu heißem Wasser, bildet sich durch eine Rückzersetzung Schwefelnatrium und kohlensaurer Kalk. Kleinere Beimengungen von Schwefelnatrium finden sich daher häufig im Sodasalz, dem trocknen Rückstande der eingedampften Laugen. Dieses Schwefelnatrium wirkt zwar alkalimetrisch ganz so, wie kohlensaures Natron; es hat aber durchaus nicht den Handelswerth desselben. Außerdem findet sich als Oxydationsproduct desselben Sulphurets etwas schwefligsaures Natron, sehr selten auch unterschwefligsaures Natron, indem der Ueberschuß an Alkali die Bildung des letzteren Salzes erschwert. Das schwefligsaure Natron hat nun die Eigenthümlichkeit, daß auf langsamen Zusatz von Schwefelsäure sich erst saures schwefligsaures Natron bildet, ehe sich schweflige Säure entwickelt und die Zwiebelfarbe hervortritt. Geschieht indessen der Zusatz der Normalsäure rascher, so tritt auch schon früher die saure Reaction, so wie das Entweichen der schwefligen Säure ein. Es giebt übrigens ein einfaches Mittel, alle diese Unregelmäßigkeiten zu vermeiden, indem man dieses Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron durch Glühen mit etwas chlorsaurem Kali in neutrales schwefelsaures Natron verwandeln kann. Bei hinreichend lange fortgesetztem Glühen, bleibt auch von dem zugesetzten chlorsauren Kali nur neutrales Chlorkalium zurück; alles Salze, die die Alkalimetrie nicht im geringsten beeinträchtigen können. Ein Glück ist es indessen, daß die unterschweflige Säure (S^2O^2) hier so selten vorkommt, indem dieselbe, so wie die Unterschwefelsäure (S^2O^5), beim Glühen mit chlorsaurem Kali durch Bildung von zwei Atomen Schwefelsäure den Gehalt an brauchbarem Natron wesentlich unrichtig finden lassen würde *).

---

*) Bestimmt man vor und nach dem Glühen mit chlorsaurem Kali den al-

Ammoniakflüssigkeiten dürfen nicht zu sehr geschüttelt werden, indem sie sonst Ammoniak entweichen lassen würden. Aus demselben Grunde verdünne man sie zur Analyse mit viel Wasser, damit nicht die Erwärmung, durch die Sättigung hervorgebracht, zu hoch steige, und Ammoniakgas austreibe.

Die Angabe der Resultate erfolgt am rationellsten nach Procenten des reinen Alkali's oder nach Kilogrammen im metrischen Centner (Titre ponderal) *).

Als Beispiel einer ferner liegenden Anwendung der Alkalimetrie mag noch die Nicotinbestimmung nach Schlösinger gelten. Er erschöpft durch einen Apparat, wo der destillirende ammoniakalische Aether immer wieder auf die Substanz zurückfließt, eine gewogene Menge Tabak, kocht die Lösung auf, um das freie Ammoniak zu entfernen, und prüft nun den Rest alkalimetrisch. Die verbrauchte Säure, so wie die Zusammensetzung und das Atomgewicht des Nicotins erlaubt ihm, den procentigen Gehalt desselben in der vorliegenden Tabaksorte zu berechnen. Von Henry ist noch der Versuch gemacht worden, andere Alkaloide, z. B.

---

kalimetrischen Werth, den die vorliegende Schwefelnatrium haltende Soda hat, so giebt die einfache Differenz zwischen beiden Analysen den Gehalt an Schwefelnatrium (oder vielmehr von NaO an SH gebunden in %). Enthielte die Soda aber bloß schwefligsaures Natron beigemengt, so würde die doppelte Differenz der Cubikcentimeter Probesäure den Procenten an Natron entsprechen, das an schweflige Säure gebunden ist.

Vor dem Glühen.

20% NaO an CO^2 gebunden, brauchen 20 C.C. SO^3.
10% » » SH » » 10 C.C. SO^3.
zusammen 30 C.C. SO^3.

20% NaO an CO^2 gebunden, brauchen 20 C.C. SO^3.
10% NaO an SO^2 » » 5 C.C. SO^3.
zusammen 25 C.C. SO^3.

(zu 5% NaO + SO^3, und 5% NaO + $2SO^2$).

Nach dem Glühen.

20% NaO an CO^2 gebunden, brauchen 20 C.C. SO^3.
10% NaO » SO^3 » » nichts.
50% NaO an CO^2 gebunden, brauchen 20 C.C. SO^3.
10% NaO » SO^3 » » nichts.

*) Der Titre alcalimetrique von Descroizilles giebt den Gehalt an brauchbarem Alkali nach alkalimetrischen Graden. Descroizilles nimmt 5 Gr. Alkali zur Analyse und notirt die verbrauchten Volumina seiner Normalschwefelsäure (s. o.), die den Kilogrammen Schwefelsäurehydrat entsprechen, die der metrische Centner dieser Pottasche rc. zur Sättigung bedarf. Es seien z. B. 55 halbe Cubikcentimeter Säure auf 5 Gr. Alkali verbraucht worden, so enthalten diese 2,75 Gr. Schwefelsäurehydrat. 100,000 Gr. Alkali werden daher gesättigt durch 55,000 Gramme Schwefelsäurehydrat, oder ein metrischer Centner durch 55 Kilogramm.

Chinin, durch eine titrirte Auflösung von Gerbsäure zu fällen und auf diese Weise zu bestimmen. Es sei dies hier nur beiläufig erwähnt.

§. 4.

Accidentelle Analysen.

Was nun noch die Bestimmungen betrifft, die beiläufig bei der Alkalimetrie erwähnt werden müssen, so gehört hierher:

1. die Bestimmung der Alkalihydrate in Gemengen mit kohlensauren Alkalien;
2. die Bestimmung der Schwefelsäure, besonders angewendet zur Bestimmung des Gehalts an schwefelsauren Alkalien in der Pottasche und Soda;
3. die Analyse von Gemengen von Chlorkalium und Chlornatrium nach Gay-Lussac;
4. Potassimetrie;
5. Natrometrie.

1. Die Bestimmung der Alkalihydrate, nach Barreswill.

Schon oben habe ich in einer Anmerkung angegeben, wie man bei der Alkalimetrie aus dem Zeitpunkte des Farbenübergangs in das Weinrothe den ungefähren Gehalt der kohlensauren Alkalien an kaustischem Alkali ermitteln kann.

Directer und genauer kann man aber die Kausticität eines Alkali's durch eine sehr einfache Analyse ermitteln, die von Barreswill zuerst angegeben worden ist. Das Chlorbarium hat bekanntlich die Eigenschaft, nicht durch kaustische Alkalien, wohl aber durch kohlensaure gefällt zu werden; mit den ersteren bildet es entweder lösliches Barythydrat und Chlorkalium oder Chlornatrium, oder es besteht unverändert neben ihnen (Ammoniak?). Hat man daher ein Gemenge von kaustischen und kohlensauren Alkalien, so fälle man ihre Lösung mit überschüssigem, neutralem Chlorbarium, filtrire rasch von dem niederfallenden, kohlensauren Baryt ab, und leite einen Strom von gewaschener Kohlensäure durch das Filtrat. Es wird ein Niederschlag entstehen, der sich aber bald, beim fortgesetzten Einleiten des Gases, als saurer, kohlensaurer Baryt lösen wird. Beim Aufkochen der Flüssigkeit jedoch entweicht alle Kohlensäure, und der anfangs gebildete, kohlensaure Baryt fällt wieder vollständig nieder. Er wird auf einem Filtrum gesammelt, und so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, als noch im Filtrat ein Niederschlag durch kohlensaures Kali

erfolgt, also noch Chlorbarium vorhanden ist. Wollte man das weit empfindlichere Reagens der Schwefelsäure anwenden, so würde man bei der nicht ganz unbedeutenden Löslichkeit des kohlensauren Baryts denselben vollständig wegwaschen müssen, ehe das Waschwasser die Reaction versagte.

Man trocknet den Niederschlag, glüht gelinde bis zur Einäscherung des Filters und wägt. Ein Atom kohlensaurer Baryt entspricht einem Atom Kalihydrat; für je 0,986 Gr. des ersteren hat man 0,472 Gr. reinen Kali's oder 0,562 Gr. Kalihydrat.

Selbst kohlensaures Ammoniak entzieht sich dieser Analyse nicht, da dasselbe nur für sich, nicht bei Gegenwart von freiem Ammoniak, wie dies hier der Fall sein müßte, eine unvollständige Fällung des Chlorbariums in der Kälte giebt.

Wie man den Gehalt der Handelsalkalien an Chlormetallen ermitteln kann, werden wir bei der Silberbestimmung sehen.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Eine andere Einmengung, die der schwefelsauren Alkalien, ist fast wesentlicher.

Gay-Lussac hat eine Methode angegeben, um die Schwefelsäure durch eine Maaßanalyse zu bestimmen. Sie ist bis jetzt jedoch nur wenig und fast nur zur Bestimmung der schwefelsauren Salze in den Alkalien des Handels angewendet worden, und mag daher hier am besten ihren Platz finden.

Sie besteht im Kurzen darin, daß man zu der Schwefelsäure haltenden Substanz so lange eine titrirte Chlorbariumlösung zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Normalflüssigkeit wird bereitet, indem man gepulvertes, krystallisirtes Chlorbarium so lange an der Luft liegen läßt, bis es abgetrocknet ist, und davon 122 Gr.*), zu einem Liter Flüssigkeit, in Wasser auflöst. 100 C.C. dieser Lösung fällen alle Schwefelsäure aus einem gleichen Volumen der oben erwähnten Normalsäure, die 49 Gr. Schwefelsäurehydrat im Liter enthält **).

Nun werden die verschiedenen Proben ganz in den Mengenverhält-

*) Dieses lufttrockne Chlorbarium hat die Formel $ClBa + 2HO$. Das Aequivalentgewicht desselben ist also, nach Gmelin's Zahlen, ($Cl = 35{,}4$; $Ba = 68{,}6$; $2\ Aq. = 18$) $= 122$.

**) Gay-Lussac's Angaben verlangen 248,43 Gr. Chlorbarium auf ein Liter Lösung. So correspondirt diese Normallösung auch seiner Probesäure, die 100 Gr. Schwefelsäurehydrat auf das Liter enthält. Von den verschiedenen Substanzen, werden dann ebenfalls die zur Alkalimetrie vorgeschriebenen Mengen abgewogen.

nissen, wie bei der Alkalimetrie, abgewogen, für Pottasche also z. B. 4,72 Gr. Die verbrauchten Cubikcentimeter der Chlorbariumlösung geben direct die Procente an Kali rc. in der Pottasche u. s. w., die an Schwefelsäure gebunden sind; ebenso ist die Menge dieser Schwefelsäure genau dieselbe, wie die in dem correspondirenden Volumen Normalsäure enthaltene*). Die Operation selbst ist ein wenig langwierig.

Nachdem das zu prüfende Alkali in Wasser aufgelöst und in ein hinreichend geräumiges Becherglas gebracht worden ist, setzt man von der Normalchlorbariumlösung so lange zu, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erfolgt. Da die feine Suspension und die dadurch erfolgte Trübung der Flüssigkeit das genaue Erkennen der Beendigung der Fällung unmöglich machen würde, so muß man zuletzt eine kleine Menge in ein Probirglas filtriren, und in dieser möglichst klaren Flüssigkeit durch Zusatz eines Tropfens Normalchlorbariumlösung aus der Burette versuchen, ob noch eine Trübung, durch rückständige Schwefelsäure verursacht, erfolgt. Ist dies der Fall, so wird Alles, Filtrat und Waschwasser, zu der ursprünglichen Flüssigkeit zurückgebracht und von Neuem Chlorbariumlösung zugefügt. Eine zweite Filtration wird nun vielleicht zeigen, daß schon Chlorbariumlösung im Ueberschuß zugesetzt ist, und nun muß man die ganze Operation von vorn wiederholen; weiß aber, wieviel ungefähr Schwefelsäure vorhanden ist, und wird jetzt mit einer einzigen Filtration, jedenfalls aber bei einer dritten Operation das Resultat richtig bekommen. Das Filtrat muß dann weder durch Chlorbarium, noch durch Schwefelsäure getrübt werden, also weder rückständige Schwefelsäure, noch überschüssiges Chlorbarium enthalten.

Ein Beispiel wird das Verfahren am besten erläutern.

1. Ich hätte z. B. zuerst 20 C.C. der Chlorbariumlösung zugesetzt, nach dem Filtriren aber noch eine Trübung durch Chlorbarium erhalten. Auf einen neuen Zusatz von 2 C.C. Chlorbariumlösung wäre aber im Filtrat schon eine Trübung durch neu zugefügte Schwefelsäure entstanden. Totaler Verbrauch = 22 C.C.

2. Ich nehme nun 21 C.C. der Chlorbariumlösung, filtrire und erhalte noch eine schwache Trübung durch dieselbe Flüssigkeit. Ich setze nun noch 0,5 C.C. derselben zu, und erhalte nun im Filtrat eine ähnliche Trübung durch Schwefelsäure. Zusammen 21,5 C.C.

3. So weiß ich mit ziemlicher Gewißheit, daß ich 21,2 C.C. Chlor-

---

*) Ein Aequivalent Chlorbarium fällt 1 Aeq. Schwefelsäure, dies sättigt genau 1 Aequivalent Kali, oder ist mit demselben zu schwefelsaurem Kali verbunden. Also 122 Gr. $ClBa$ fällen 49 Gr. $SO^3 + HO$, diese sättigen 47,2 Gr. KaO, oder sind mit ihnen zu $KaO + SO^3$ verbunden.

bariumlösung nehmen muß; ich bekomme auch wirklich nach der Filtration keine Trübung durch Chlorbarium und Schwefelsäure, die Pottasche enthält also 21,2% Kali an Schwefelsäure gebunden oder 39,2% schwefelsaures Kali.

Statt der Filtration ist vorgeschlagen worden, eine Glasröhre unten mit einem feinen Waschschwamme zu verstopfen, der die Stelle eines Filters vertreten sollte. Durch Eintauchen der Röhre in eine trübe Flüssigkeit dringt dieselbe wirklich ganz klar durch, und man kann sie leicht in ein Reagensglas zum Probiren abgießen. Auch ist das Auswaschen des Schwammes wenig umständlich. Der Herzog von Leuchtenberg hat eine besondere Art von Kolben angegeben, von der Form beistehender Figur (Fig. 7) und mit sehr dünnem Boden, um das Kochen darin möglich zu machen, in dem man diese Schwefelsäurebestimmung ohne alles Filtriren vornehmen könne. Der durch das Erhitzen dichter gewordene schwefelsaure Baryt soll sich vollständig in der Einkehlung des Bodens ansammeln. Ich selbst habe darüber keine Erfahrung, leugne jedoch nicht, daß dies eine wesentliche Erleichterung der Schwefelsäurebestimmung sein würde. Daß man die kaustischen und kohlensauren Alkalien vor der Analyse erst mit schwefelsäurefreier Salz- oder Salpetersäure übersättigen muß, bedarf eigentlich keiner weiteren Erwähnung.

Fig. 7.



3. Analyse der Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium nach Gay-Lussac.

Die schwefelsauren Alkalien werden durch die vorhergehende Analyse in Chlormetalle verwandelt; kohlensaure Salze und Chlorwasserstoffsäure bilden dieselben Verbindungen. Damit eröffnet sich die Aussicht auf eine Analyse der eigenthümlichsten Art, nämlich auf die quantitative Bestimmung von Chlorkalium und Chlornatrium nach der Methode von Gay-Lussac.

Das Kali ist ein Alkali, dessen Verbreitung ungemein groß ist, und dessen Menge auf der Erde fast der des Natriums, ungeachtet dieses in so colossalen Massen im Kochsalz vorkommt, nicht nachsteht. Sein Hauptvorkommen ist im Feldspath und den Gesteinen, die denselben als Gemengtheil enthalten. Während aber das Natron in der einfachen, leicht löslichen und abscheidbaren Form des Kochsalzes uns überall zu Gebote steht, müssen wir unsern Bedarf an Kalisalzen fast ausschließlich aus dem entnehmen, was die Vegetation aus der allmäligen Zersetzung der Gesteine

aufgesammelt hat, um kurz zu sein, aus der Asche der Vegetabilien. Früher, wo die Wälder noch nicht so erschöpft, wo ferner die Fabrikation der künstlichen Soda noch nicht erfunden, die ungeheuren Lager von Natronsalpeter noch nicht entdeckt waren, fanden sich die Fabrikanten mit ihrem Bedarf an Alkali meist auf Pottasche angewiesen, und es fehlte daher nicht an wohlfeilen Kalisalzen, die als Nebenproducte der Seifen-, Glas- und Schwefelsäurefabrikation abfielen.

So vermochten die Alaun- und Salpeterfabriken, denen nur das Kali, nicht das Natron, dienlich sein kann, ihren Bedarf leicht zu beschaffen. Von Tag zu Tage aber verschwindet das Kali mehr aus der Industrie, immer sparsamer geht man damit um, immer dringender gestaltet sich der Wunsch nach einer zweckmäßigen Abscheidung desselben aus seinen Kieselsäureverbindungen, immer mehr wird es endlich mit Natronsalzen verfälscht. Um dies letztere zu vermeiden, steht uns zwar eine sehr genaue Bestimmung des Kali's mittelst Platinchlorid zu Gebote; indessen ist dies Verfahren zeitraubend, schwierig und kostspielig, und so ist es um so interessanter, eine analytische Methode kennen zu lernen, die selbst in der Hand gewöhnlicher Arbeiter die befriedigendsten Resultate geliefert hat. Die Grundlage derselben ist nun folgende: Ein bestimmtes Gewicht Chlorkalium, in einem bestimmten Volumen Wasser gelöst, erniedrigt die jedesmalige Temperatur desselben stets um gleich viel; ebenso findet dies bei dem Chlornatrium Statt. Die Temperaturerniedrigung bei ersterem ist aber bedeutend größer als bei einem gleichen Gewicht des letzteren. Genaue Versuche haben darüber nun Folgendes erwiesen:

a) 50 Gr. reines Chlorkalium, in 200 Gr. Wasser aufgelöst, machen das Thermometer um 11,4° C.,

b) 50 Gr. Chlornatrium um 1,9° C. sinken.

Man kann daher den Gehalt an Chlorkalium von 50 Gr. eines Gemenges beider Salze nach der Formel $\frac{100d - 190}{9,5} = x$ berechnen, wenn $d =$ der Temperaturdifferenz des Wassers vor und nach dem Versuche, $x =$ dem Procentgehalt an Chlorkalium ist. y bedeute den Procentgehalt an Chlornatrium; sind also nur beide Salze vorhanden, so ist $x + y = 100$ *).

---

*) Oben stehende Formel ist auf sehr einfache Weise zu finden. Fragen wir zuerst, in welchem Verhältniß die Temperaturerniedrigung zu der Zusammensetzung jener Gemenge von Cl Ka und Cl Na steht, so erhalten wir folgende Proportionen:

$$100 : x = 11,4 : a = \frac{11,4\ x}{100},$$

$$100 : y = 1,9 \ : b = \frac{1,9\ y}{100};$$

An Apparaten braucht man das oben erwähnte Thermometer und ein Glasgefäß, das ungefähr 185 Gr. wiegt. Dies Glas muß nämlich mit abgekühlt werden, und da bei den oben erwähnten Versuchen mit reiner Substanz ein ähnliches Glas angewendet worden ist, so wird auf diese Weise jeder etwa mögliche Fehler am besten compensirt. Am zweckmäßigsten wählt man dazu ein mäßiges Standglas mit weitem Halse.

Nachdem nun die vorliegende Pottasche alkalimetrisch und auf ihren Schwefelsäuregehalt geprüft ist, löse man 60 Gr. derselben in Wasser auf, übersättige mit Chlorwasserstoffsäure und setze die berechnete Menge Chlorbariumlösung zu. Es wird dann von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat ohne Verlust zur Trockne gebracht; am besten in einer Platin= oder Porcellanschaale im Wasserbade. Durch eine genaue Wägung wird gefunden, wie viel Chlormetalle aus dem vorliegenden Alkali entstanden sind. Nun reibe man die Masse fein und wäge davon 50 Gr. ab, die man auf glattes Papier bringt. Desgleichen werden 200 Gr. Wasser abgemessen, in das oben erwähnte Gefäß von 185 Gr. gebracht und das Thermometer eingetaucht. Gefäß und Substanz setzt man einige Zeit bei Seite, bis man sicher sein kann, daß beide gleiche Temperatur angenommen haben. Nachdem der Stand des Thermometers genau notirt, schüttet man das Salz rasch in das Wasser und befördert, ohne das Gefäß unnöthig mit der Hand zu berühren, durch Herumschwenken die Lösung.

Zugleich wird das Thermometer, das man um der Zerbrechlichkeit willen fest an den Rand des Gefäßes angedrückt hält, beobachtet und der niedrigste Stand desselben angemerkt. Die obige einfache Rechnung giebt die Procente an Chlorkalium und Chlornatrium, die aus der Pottasche entstanden sind.

Wäre die anfängliche Temperatur z. B. 15° C. gewesen, 8,4° C. dagegen die niedrigste, 6,6° C. daher die Differenz, so wäre die Formel:

---

d. h. 100% ClKa verhalten sich zu x%, wie die Temperaturerniedrigung durch reines Chlorkalium (11,4° C.) zu der durch den Gehalt des Gemenges an ClKa wirklich erfolgendem. Ebenso bei Chlornatrium.

$a + b = d$, d. h. die erhaltene Temperaturdifferenz ist die Summe der durch die einzelnen Bestandtheile des Gemenges erfolgenden Temperaturerniedrigungen.

Setzen wir statt a und b die dafür berechneten Werthe, so haben wir:

$$\frac{11,4\ x}{100} + \frac{1,9\ y}{100} = d;\ y = 100 - x\ \text{(s. o.)};\ \text{daher}\ \frac{11,4\ x + 1,9\ (100-x)}{100}$$
$$= \frac{9,5\ x + 190}{100} = 9,5\ x + 190 = 100\ d;\ x = \frac{100\ d - 190}{9,5}.$$

$$x = \frac{(100.6,6)-190}{9,5} = \frac{660-190}{9,5} = \frac{470}{9,5} = 49,4\,\% \text{ Chlorkalium,}$$

$$y = 100 - x \qquad = 50,6\,\% \text{ Chlornatrium.}$$

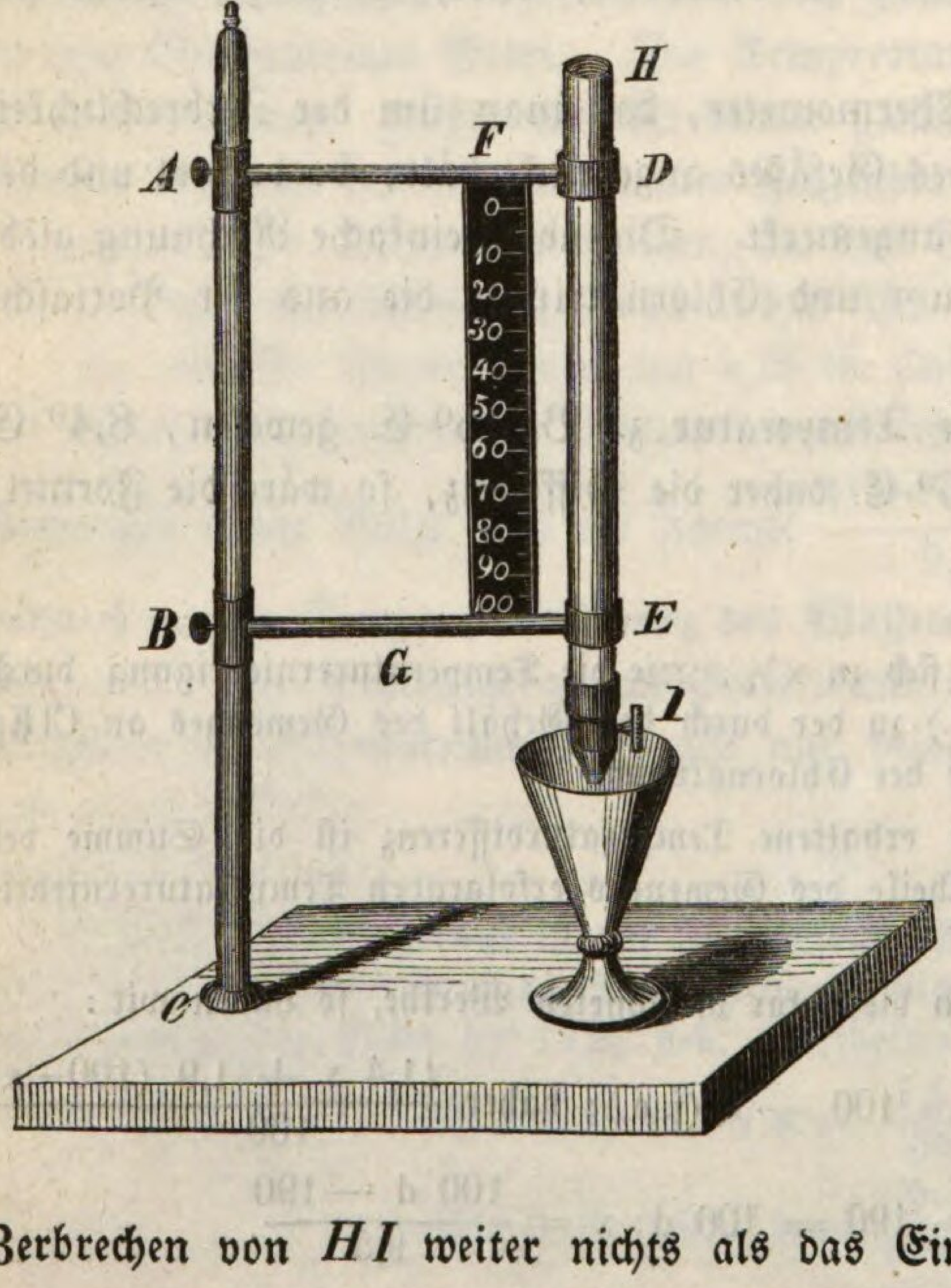
Versuche mit den Rückständen mancher Mutterlaugen der Salinen, die reichlich Chlorkalium enthalten, haben gezeigt, daß Einmengungen von Chlormagnesium und Chlorcalcium, wie sie hier nicht zu vermeiden sind, diese Art von Analyse unanwendbar machen.

4. Potassimetrie nach Henry.

Eine zweite Art, die Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron zu analysiren, bietet die Potassimetrie von Henry. Sie beruht auf der Umbildung der kohlensauren Alkalien in essigsaure Salze, auf der Löslichkeit der letzteren, so wie des überchlorsauren Natrons in starkem Alkohol und auf der Unauflöslichkeit des überchlorsauren Kali's in derselben Flüssigkeit. Wie man sieht, müssen die Alkalien, die an Schwefelsäure oder Salzsäure gebunden sind, unbestimmt bleiben, indem sie nicht durch Essigsäure zersetzbar sind, für sich aber von Alkohol nicht aufgenommen werden.

Henry hat statt der Burette ein eigenthümliches Maaßinstrument angewendet (s. Fig. 8). Dies besteht aus einem Messinggestell *ABCDE*, welches zuerst einen Streifen Spiegelglas *FG* trägt, auf dem eine genaue Scala (von 0—100) eingravirt ist. Dicht daneben ist eine genau calibrirte, d. h. durchgehends gleich weite Röhre *HI* befestigt, die zur Aufnahme der Normalflüssigkeit dient. Diese ist mittelst eines guten durchbohrten Korkes mit einer kupfernen Dille verbunden, deren feine Durchbohrung durch einen Hahn geschlossen werden kann. Statt die Gravirung auf der Röhre selbst vorzunehmen, hat man es vorgezogen, dieselbe daneben anzubringen, weil so ein

Fig. 8.



Zerbrechen von *HI* weiter nichts als das Einfügen einer neuen Röhre

und eine neue Titrirung der Normallösung erfordert. Das überchlorsaure Natron, das zu der Normallösung nöthig ist, wird einfach durch gelindes Schmelzen von chlorsaurem Kali bis zum Teigigwerden, Umkrystallisiren des entstandenen überchlorsauren Kali's, Zersetzen desselben durch Einleiten von Fluorkieselgas in Wasser, welches jenes Salz in Suspension enthält, Auspressen des entstandenen Breis von Kieselsäure und Kieselfluorkalium und Sättigen der freigemachten Ueberchlorsäure durch kohlensaures Natron dargestellt. Man verdampft die Lösung zur Krystallisation. Nachdem nun die Röhre *HI* bis zur Nullmarke mit Weingeist von 37° Baumé (85% absoluten Alkohol enthaltend und von einem spec. Gewicht von 0,830) gefüllt ist, lasse man bis 100° ausfließen und messe oder wäge die entleerte Menge Flüssigkeit. In dieser löse man, falls man sich an die Zahlen der Alkalimetrie, wie sie oben nach Gmelin angegeben sind, anschließen will, 1,226 Gr. *) des trocknen, krystallisirten, überchlorsauren Natrons auf. Diese würden gerade 0,472 Gr. absolut reines Kali als überchlorsaures Kali fällen, und diese Menge, zehnfach kleiner als die bei der Alkalimetrie angewendete, wird auch als Probe abgewogen. Die verbrauchten Volumina entsprechen dann direct den Procenten. Daß man natürlich größere Mengen der Normalflüssigkeit auf einmal bereitet, versteht sich wohl von selbst **). Man kann auch eine beliebig starke Lösung von überchlorsaurem Natron in Alkohol bereiten, ein bestimmtes Volumen davon abmessen und mit überschüssigem essigsauren Kali fällen. Der Niederschlag, bei 100° C. getrocknet und gewogen, läßt leicht die aufgelöste Menge des überchlorsauren Natrons berechnen; durch Zusatz der darnach abgemessenen Menge Alkohol wird die Normalflüssigkeit von gewünschtem Gehalte erzielt.

Nachdem die Normalflüssigkeit auf eine dieser Arten bereitet, werden 47,2 Gr. Pottasche abgewogen und zu einem Liter Flüssigkeit aufgelöst. Es folgt dann zuerst die Alkalimetrie mit 100 C. C. dieser Lösung oder 4,72 Gr. Darauf werden 10 C.C. oder 0,472 Gr. mit Essigsäure übersättigt, zur Trockne verdampft und mit starkem Alkohol von 85% wieder aufgenommen. Alle Chlormetalle, schwefelsaure Salze, Kieselsäure rc. bleiben unaufgelöst zurück. Die Flüssigkeit, in ein Becher- oder besser in ein trichterförmiges Fußglas gebracht, wird unter die bis zur Nullmarke mit Normalflüssigkeit gefüllte Röhre *HI* geschoben. Durch Drehung des Hahns läßt man nun die Normallösung tropfenweise ausfließen. Sobald

*) Das Atomgewicht des $NaO + ClO^7$ ist 122,6. ($NaO = 31{,}2$; $Cl = 35{,}4$; $O^7 = 56$).

**) Der Erfinder wägt als Probe genau 1 Gr. Alkali ab und muß daher in 100 Vol. Alkohol 1,771 Gr. überchlorsaures Natron auflösen. Die zur Fällung verbrauchten Volumina entsprechen dann direct den Procenten an kohlensaurem Kali.

dadurch keine krystallinische Fällung mehr erfolgt, schließe man die Oeffnung. Die Operation ist beendet und die verbrauchte Menge Volumina giebt direct die Procente des in der Probe enthaltenen reinen oder an Kohlensäure gebundenen Kali's. Hat nun die vorhergehende alkalimetrische Analyse einen größeren Gehalt an Alkali ergeben, so muß nothwendig die vorliegende Pottasche mit kohlensaurem Natron verfälscht sein. In diesem Falle zieht man von der verbrauchten Normalsäure so viel C.C. ab, als die Potassimetrie Procente Kali ergeben hat und berechne die Menge der in dem Rest enthaltenen Schwefelsäure, daraus die äquivalente Menge Natron, und aus dieser endlich auf die bekannte Weise die Procente des letztern Alkali's, durch die die vorliegende Pottasche verfälscht ist.

Henry hat auch versucht, durch Sammeln des Niederschlags von überchlorsaurem Kali in einer graduirten Glasröhre, durch Absetzenlassen desselben während 15 Minuten und durch Ablesen des Volumens, welches derselbe alsdann einnimmt, den Kaligehalt zu bestimmen. 1 Gr. kohlensaures Kali geben einen Niederschlag, der so behandelt, gerade 100 Volumina einnimmt. Die Volumina entsprechen daher, bei Anwendung von einem Gramm Pottasche zur Probe, den Procenten. Diese Methode ist jedoch begreiflicher Weise sehr ungenau.

Auf ganz ähnliche Art analysirt Anthon die vorliegenden Gemenge. Auch er prüft zuerst alkalimetrisch; alsdann löst er 100 Gran kohlensaures Kali und die dreifache Menge gepulverter Weinsteinsäure in gesättigter Weinsteinlösung bis zu einem Volumen von 6400 Gran in einem Kolben auf, und erhitzt bis zur völligen Lösung des gebildeten Weinsteins. Durch rasches Abkühlen bis auf 10° C. in kaltem Brunnenwasser oder Schnee und beständiges Schütteln erhält man den sich wieder abscheidenden Weinstein fast immer in gleicher, feinpulveriger Gestalt. Nun steckt der Erfinder ein unten zugeblasenes Rohr, das durch einen guten, glatten Kork geht, auf den Kolben fest auf, dreht um, und sucht allen gebildeten Weinstein in demselben zu sammeln. Nach mehrmaligem Aufklopfen wird das Volumen markirt, das der Niederschlag einnimmt, und in 100 Theile getheilt. Ganz dieselbe Operation wird nun mit der zu untersuchenden Pottasche vorgenommen. Die Volumina, die der gebildete Weinstein einnimmt, entsprechen ebenfalls den Procenten an kohlensaurem Kali. Es läßt sich höchstens eine Genauigkeit bis zu 5% erzielen.

Verbesserte Zahlen wären nach Gmelin's Atomgewichten: 6,92 Gr. Pottasche, 22 Gr. Weinsteinsäure und 450 C.C. Weinsteinlösung.

5. Natrometrie von Pesier.

Die Natrometrie von Pesier weicht in ihrem Princip ganz von den Maaßmethoden ab, und soll daher nur kurz erwähnt werden. Die

Erfahrung hat gezeigt, daß die gesättigten Lösungen von schwefelsaurem Kali bei gleichen Temperaturen stets ein gleiches specifisches Gewicht haben. Sie hat ferner ergeben, daß das schwefelsaure Natron, auch in einer solchen Lösung noch auflöslich ist und ihr spec. Gewicht verhältnißmäßig vermehrt. Man wandle daher ein bestimmtes Gewicht z. B. 50 Gr. der Gemenge von Kali- und Natronsalzen durch Eindampfen mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze um, bereite daraus, nach Neutralisation mit reinem Kali, mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit und prüfe nun deren spec. Gewicht mit einem feinen Aräometer. Zugleich notire man die Temperatur. Tabellen oder zwei Scalen am Aräometer lassen aus diesen Daten den ungefähren Gehalt an Natron leicht berechnen. Es würde über die Gränzen dieser Arbeit hinausreichen, diese Berechnung weiter auszuführen.

§. 5.

B. Boraxbestimmung.

Streng an die Alkalimetrie schließt sich noch die Bestimmung des Boraxes an. Eine genaue analytische Methode, die Menge der Borsäure zu finden, gehört zu den bis jetzt ungelösten Fragen; auch hier ist dies nicht möglich gewesen. Man bestimmt nämlich nicht etwa die Borsäure für sich, sondern das Natron, das mit derselben verbunden ist. Der Borax selbst, obwohl er ein saures Salz ist ($NaO + 2\,BoO^3 + 10\,Aq$), reagirt, ganz ähnlich dem zweifach-kohlensauren Natron, schwach alkalisch. Wie wir oben schon angeführt haben, färbt aber auch die freie Borsäure, ganz wie die Kohlensäure, den Lackmus nur weinroth. So ist die Analyse ganz die der doppelt-kohlensauren Alkalien; man muß sich aber aus diesem Grunde auch vergewissern, daß kein freies Alkali den Borax verunreinigt. Er darf also beim Sättigen mit Säure kein kohlensaures Gas entwickeln. Die Normalsäure bleibt dieselbe wie bei der Alkalimetrie. Man hat demnach nach Gmelin 19,080 Gr. des zu prüfenden Boraxes abzuwiegen*). Die bis zur zwiebelrothen Färbung der Flüssigkeit verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure geben die Procente an krystallisirtem Borax. Der die zwiebelrothe Farbe verzögernde Einfluß der Borsäure und des schwefelsauren Natrons beträgt ungefähr 0,5 C.C. der Normalsäure. Soviel muß man daher von der verbrauchten Menge derselben abziehen. Dies Verhältniß wird noch größer, wenn man die Flüssigkeit zu warm werden läßt, so daß sie zuviel Borsäure auflöst.

*) Bei Anwendung von Gay-Lussac's Probesäure 19,502 Gr.

§. 6.

C. Acidimetrie. Bestimmung der freien Säuren.

Dies ist die einfache Umkehrung der Alkalimetrie. Man hat eine Normallösung von einem reinen Alkali und wiegt oder mißt Proben der zu untersuchenden Säuren ab. Die Instrumente und Apparate sind ganz die bei der Alkalimetrie angewendeten.

Als Reagentien zu Normallösungen benutzt man folgende Substanzen:

a. Das kohlensaure Kali. Man stellt dies Salz, da es wegen seiner Zerfließlichkeit nicht durch Krystallisation gereinigt werden kann, meist durch Glühen des sauren, kohlensauren Kali's dar. Es entweicht dabei die überschüssige Kohlensäure, und zurück bleibt reines, wasserfreies kohlensaures Kali, das man, um alles Anziehen von Feuchtigkeit zu vermeiden, zum Abkühlen noch heiß über concentrirte Schwefelsäure oder Chlorcalcium bringt. Von diesem reinen Salz werden 69,2 Gr. abgewogen, und zu einem Liter aufgelöst.

b. Das kohlensaure Natron. Man reinigt das käufliche kohlensaure Natron durch eine oder zwei gestörte Krystallisationen und sorgfältiges Auswaschen, entwässert es durch Glühen und wiegt nach dem Erkalten 53,2 Gr. auf ein Liter ab *).

c. Aetzkalk. Peligot hat in der letzten Zeit eine Lösung von Aetzkalk in Rohrzucker als acidimetrisches Reagens in Vorschlag gebracht. Es macht sich aber dann, bei der Bestimmung der Schwefelsäure, ein Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen nöthig, um den Absatz von Gyps zu verhindern.

Man müßte hier eine möglichst concentrirte Urlösung von Kalk in Rohrzucker machen, und durch Ausproben so titriren, daß 100 C.C. genau 4,9 Gr. Schwefelsäurehydrat sättigen, wodurch sie mit den übrigen Normalalkalilösungen correspondiren würde.

Man bereitet jene Urlösung, indem man reinen karariscen Marmor in einem Windofen zwischen Kohlen gut brennt, denselben alsdann mit der genügenden Menge Wassers zu einer feinen Milch löscht, und in diese gepulverten Kandiszucker einträgt, bis alles bis auf einen geringen Rückstand zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst ist. Die Flüssigkeit enthält

---

*) Gay-Lussac wiegt mit Bezug auf seine Normalsäure 140,72 Gr. kohlensaures Kali, 108,596 Gr. kohlensaures Natron auf 1 Liter Normalalkalilösung ab, und nimmt dazu 5,00 Gr. Schwefelsäurehydrat, 3,714 Gr. Salzsäure, 6,428 Salpetersäurehydrat und 6,122 Essigsäurehydrat als Probe. Es entsprechen dann die halben Kubikcentimeter der verbrauchten Normalalkalilösung den Procenten an $SO^3 + HO$, ClH, $NO^5 + HO$ und $C^4H^3O^3 + HO$.

dann auf 100 Theile Zucker 50 — 56 Theile Kalk, der alle seine kaustischen Eigenschaften bewahrt hat. In Berührung mit der Kohlensäure der Luft setzt sich krystallisirter, kohlensaurer Kalk in spitzen Rhomboedern ab, wodurch der Titre zwar geschwächt, die Lösung aber nicht unbrauchbar wird, indem sie nur filtrirt zu werden braucht, um vollständig wieder anwendbar zu sein. Es wäre ein Irrthum, wollte man die Wirkung durch Erwärmen begünstigen, indem die Flüssigkeit dabei gallertartig gerinnen würde, obgleich sie sich beim Erkalten wieder klärt.

Von den verschiedenen Säuren muß man natürlich verschiedene Mengen abwägen, damit die verbrauchten Kubikcentimeter der Alkalilösungen direct den Procenten entsprechen. Bei der oben ebenfalls angewandten Titrirung derselben nach Aequivalenten, wird man also auch Aequivalente der Säuren abwiegen müssen.

Will man nun den procentischen Gehalt an wasserfreier Säure ermitteln, so wird es sich nöthig machen, auch das Aequivalent der wasserfreien Säure als Probe zu nehmen, will man dagegen die Procente an Säurehydrat finden, so muß man auch das Aequivalent des Säurehydrades abwiegen.

Von Schwefelsäure nimmt man daher im ersten Falle 4,0 Gr.
im zweiten 4,9 Gr.

Von Salpetersäure 5,4 Gr. — 6,3 Gr.

Von Essigsäure 5,1 Gr. — 6,0 Gr.

Von Salzsäure endlich in beiden Fällen 3,64.

Dies sind die wohl am meisten zur Analyse kommenden freien Säuren; jeder wird sich leicht die Zahlen für andere Säuren berechnen können.

Statt obige Mengen abzuwiegen, könnte man auch, wenn das Volumen der ganzen Menge bekannt wäre, ein gewisses Volumen (z. B. 10 C.C.) abmessen und mit der Normalalkalilösung sättigen. Wenn man nun weiß, daß 1 C.C. der letzteren 0,0692 Gr. $KaO + CO^2$ oder 0,049 Gr. $SO^3 + HO$ &c. entspricht, so kann man natürlich leicht die Menge der in den 10 C.C., und daraus der in dem ganzen Volumen enthaltenen Säure berechnen. (Siehe darüber Seite 15 Anmerkung).

Statt Lackmus, dessen Uebergang aus der rothen in die blaue Farbe, besonders bei Anwendung von kohlensauren Alkalien*) zur Sättigung, wegen des durch die Kohlensäure bedingten Weinrothes schlecht zu sehen ist, schlage ich vor, eine Lösung von gallussaurem Eisenoxyd zu nehmen, die durch den geringsten Ueberschuß irgend eines Alkali's sich sogleich tief dunkelviolett färbt. Man bereitet dieselbe, indem man den durch Gallus-

*) Das einzige Mittel, neben Lackmus auch kohlensaure Alkalien zur Acidimetrie zu verwenden, bleibt die Erwärmung der zu sättigenden Flüssigkeit auf 100° C, wo alle Kohlensäure vollständig entweicht.

säure in neutralen Eisenchloridlösungen entstehenden, blauschwarzen Niederschlag im Ueberschuß in schwache, kochende Salzsäure einträgt und alsdann von dem Ungelösten abfiltrirt. Man erhält so eine schwach bräunliche Flüssigkeit, die durch Säurezusatz aufgehellt, durch die geringste Spur Alkali aber intensiv violettroth gefärbt wird.

Man kann auch eine bestimmte größere Menge Säure mit Wasser verdünnen und mit dieser verdünnten Säure an einer gewogenen Menge reinen Alkali's die Alkalimetrie vornehmen. Eine leichte Rechnung ergiebt den Gehalt an Säure*).

Die analytischen Methoden, wo man den Gehalt an freier Säure durch Einlegen einer gewogenen Menge Marmor und Wiegen des unaufgelösten Rückstandes, oder durch Eintragen von Schlämmkreide, bis das Aufbrausen aufhört, und Wägen des zurückbehaltenen Restes findet, gehören nicht hierher und sind auch als wenig genau anzunehmen.

§. 7.

D. Stickstoffbestimmung nach Peligot.

Diese für die organische Analyse so höchst wichtige Methode ist erst in der neueren Zeit entdeckt; sie schließt sich auf das Engste an die Acidimetrie an.

Die Wichtigkeit, welche die neuesten Forschungen im Gebiete der organischen Chemie, besonders in ihrer Anwendung auf Agricultur, den stickstoffhaltigen Körpern beilegen, stellte das Bedürfniß nach einer zweckmäßigen, einfachen, wenig Zeit raubenden und billigen Bestimmung des Stickstoffes, besonders in seinen organischen Verbindungen, in den Vordergrund.

Bis jetzt wurden die stickstoffhaltigen Substanzen entweder mit Kupferoxyd verbrannt und der gasförmig ausgeschiedene Stickstoff gemessen, oder man glühte sie, nach Will und Varentrapp, mit Natronkalk und ließ das erzeugte Ammoniak durch Salzsäure absorbiren, um es alsdann mit Platinchlorid als Platinsalmiak zu fällen und zu wiegen.

---

*) Man nehme zu diesem Ende z. B. 4,9 Gr. der zu prüfenden Schwefelsäure, verdünne sie bis zu 100 C.C. und sättige dann damit 0,692 Gr. reines kohlensaures Kali. Wäre die vorliegende Säure reines Schwefelsäurehydrat gewesen, hätte sie also 100% desselben enthalten, so wären bloß 10 C.C. der verdünnten Säure zur Sättigung des abgewogenen Alkali's verbraucht worden. Es sind aber wirklich 36,5 C.C. angewendet worden, die Säure war also mit Wasser gemengt und man erhält so die Proportion: $36{,}5 : 10 = 100 : x$; $x = \frac{1000}{36{,}5} = 27{,}39\%$ reines Schwefelsäurehydrat. Allzu verdünnte Säure würde man vielleicht in der zehnfachen Menge (49, Gr.) abwiegen müssen.

Wer indessen diese Operation einmal gemacht hat, der weiß sehr wohl, daß die Glühung selbst eine Kleinigkeit ist, daß die Hauptarbeit in dem langwierigen Eindampfen der mit Platinchlorid versetzten Lösung auf dem Wasserbade, in dem höchst unangenehmen auf das Filtrum Bringen des Platinsalmiaks, in dem langwierigen und kostspieligen Auswaschen mit Aetheralkohol, endlich in dem höchst zeitraubenden Trocknen und Wägen des Filters ohne und mit dem Niederschlage besteht. Bei der angestrengtesten Arbeit kann man, selbst am längsten Sommertage, selten mehr als zwei Stickstoffbestimmungen dieser Art vornehmen. Wie dankenswerth ist die Entdeckung einer Methode, durch die alle diese Mühseligkeiten umgangen werden.

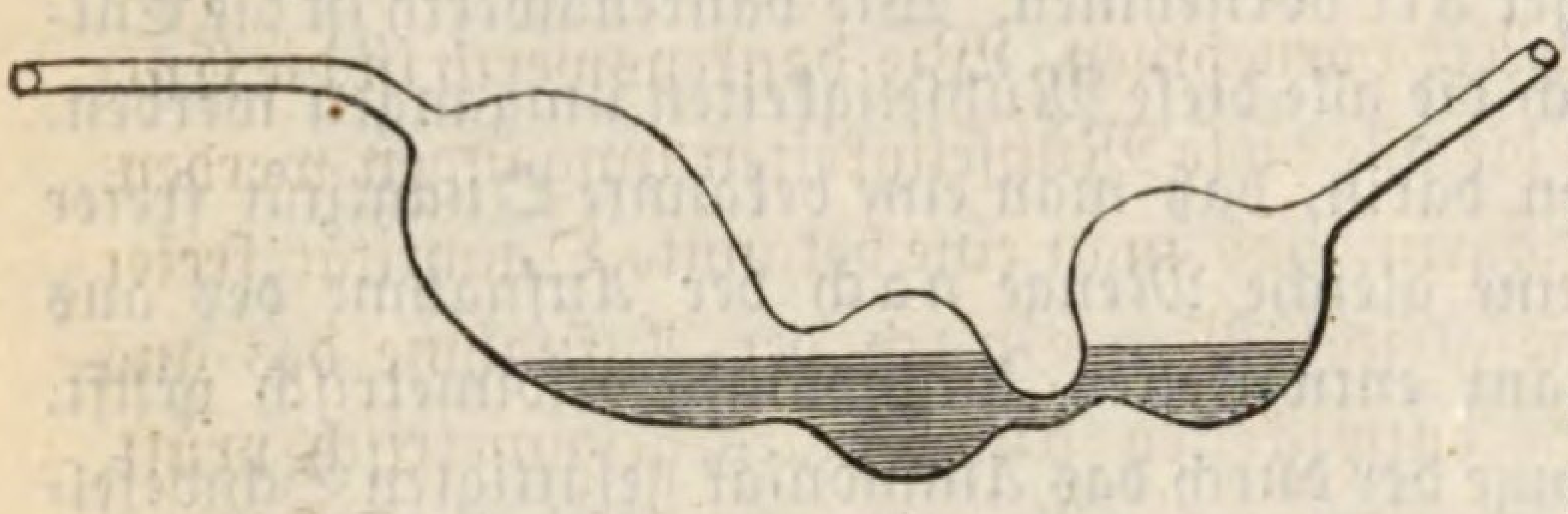
Sie beruht im Kurzen darin, daß man eine bekannte Quantität freier Schwefelsäure vor, und eine gleiche Menge nach der Aufnahme des aus der stickstoffhaltigen Substanz entwickelten Ammoniaks acidimetrisch prüft. Die Differenz giebt die Menge der durch das Ammoniak gesättigten Schwefelsäure, somit das Ammoniak und den Stickstoff selbst. Die Operation der Ammoniakbildung kann ganz dieselbe, wie bei Will und Varrentrapp, bleiben; Peligot hat jedoch noch einige Verbesserungen auch hierin angegeben. Statt eines Glasrohrs nimmt er einen Flintenlauf, der an dem einen Ende durch einen eingeschliffenen eisernen Stopfen verschlossen ist, den man noch mit etwas Gyps vollständig verkittet. Am andern Ende ist mit einem durchbohrten Kautschuckstopfen, wie sie seit einiger Zeit in den Handel kommen, der Absorbtionsapparat angefügt. Diese Art von Stopfen soll wenig oder gar keine Feuchtigkeit absorbiren, und damit also auch kein Ammoniak aufnehmen. Bei der guten Leitungsfähigkeit des Eisens für Wärme wird aber auch ein Korkpropfen warm genug werden, um trocken zu bleiben. Da in der Röhre immer etwas Ammoniak zurückbleibt, und da es nicht gut möglich ist, den hintern Eisenpropf während des Glühens aus der Röhre zu entfernen, um dasselbe mittelst Durchsaugen zur Absorbtion zu bringen, so thut man besser, es durch ein indifferentes Gas auszutreiben. Zu diesem Ende legt man hinter den Natronkalk eine kleine Schicht (ungefähr 1 Gr.) reine Oxalsäure. Sobald man sie mit der Feuerung erreicht, zersetzt sich dieselbe in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die Kohlensäure wird durch das kaustische Natron absorbirt, der Wasserdampf aber, und der aus dem Natronhydrat durch das Kohlenoxyd abgeschiedene Wasserstoff ($NaO + HO + CO = NaO + CO^2 + H$) treiben alles vorhandene Ammoniak in den Absorbtionsapparat.

Der einzige Nachtheil, den diese eiserne Verbrennungsröhre mit sich bringt, ist der, daß man den Fortgang der Verbrennung nicht sehen, daß man das Vorhandensein eines Kanals über dem Gemenge, daß man das endliche Weißwerden desselben nach vollendeter Operation nicht beobachten kann. Sonst kann aber die Hitze bedeutend höher gesteigert

werden; es existirt ferner nicht die Gefahr des Zerspringens oder Aufblasens des Glasrohrs während der Operation, und die Kosten werden endlich wesentlich durch das Wegfallen der kostbaren, nur einmal zu brauchenden, böhmischen Röhren vermindert.

Der Absorbtionsapparat ist der gewöhnliche Kugelapparat von Will und Varrentrapp; man könnte vielleicht auch mit Bequemlichkeit den von Doepping angegebenen Flaschenapparat in Anwendung bringen. Die beistehende Form des Kugelapparats (Fig. 9) bietet die sicherste Garantie gegen das Zurücksteigen der Säure.

Fig. 9.



In denselben kommen 10 C. C. der schon bei der Alkalimetrie angewendeten Normalschwefelsäure. Diese enthalten also 0,490 Gr. Schwefelsäurehydrat oder 0,400 Gr. wasserfreie Schwefelsäure. Sie werden daher 0,170 Gr. Ammoniak absorbiren, die wieder 0,140 Gr. Stickstoff entsprechen *).

Schwefelsäure hat man deshalb zur Absorbtion gewählt, weil sie, als nicht flüchtig, nicht bei der durch die Operation erfolgenden Erhitzung weggeht, weil sie ferner das Ammoniak am vollständigsten absorbirt, und die entschiedenste saure Reaction darbietet.

Die 10 C. C. werden mittelst einer Pipette abgemessen, und da sie sich nur schwierig direct in den Kugelapparat bringen lassen würden, so werden sie in ein hinreichend geräumiges Becherglas ausgeleert, aus dem man sie in den Apparat auffaugt. Man spült die Spitze, die eingetaucht war, äußerlich mit Wasser ab und bewahrt das Becherglas mit diesem Spülwasser und dem kleinen Rest Normalsäure auf, um den Inhalt des Absorbtionsapparates nach der Operation dahinein zurückzubringen. Wenn von der Normalsäure nur 5 C. C. mit dem entwickelten Ammoniak gesättigt werden, so wird es sich offenbar gleich bleiben, ob ich dasselbe von 10 oder 9,5 C. C. absorbiren lasse, wenn nur der 0,5 C. C. betragende Rest bei der schließlichen Sättigung mit einbegriffen ist.

Man kann auch, wenn man dies vorziehen sollte, den Apparat vor und nach der Füllung wägen, und aus der Differenz der beiden Wägungen die Menge der angewandten Säure ermitteln. Alsdann muß man aber

*) Peligot bezieht sich bei seinen Zahlen auf die Berzelius'schen Atomgewichte. Er löst daher 61,25 Gr. reines Schwefelsäurehydrat zu einem Liter Normalsäure auf; 10 C.C. davon enthalten 0,6125 Gr. $SO^3 + HO$ oder 0,500 Gr. SO^3; sie sättigen 0,2125 Gr. NH^3, entsprechend 0,175 Gr. N.

genau ebensoviel Normalsäure zur vergleichenden, acidimetrischen Prüfung abwiegen.

Nachdem die Verbrennung glücklich beendet ist, entleert man den Kugelapparat durch Ausblasen und Ausspülen mit Wasser in jenes bei Seite gesetztes Becherglas mit dem Rest der abgemessenen Säure, mißt nun in ein ähnliches noch 10 C. C. reine Normalschwefelsäure ab, und versetzt beide mit Lackmus, oder besser mit der Lösung von gallussaurem Eisenoxyde; s. oben Acidimetrie.

Es ist nun noch eine alkalische Lösung zu bereiten, um die Verringerung des Gehalts an freier Säure zu ermitteln. Bei Anwendung von Lackmus kann man wegen der Weinfärbung durch Kohlensäure nur kaustische Lösungen anwenden. Peligot hat als Normalflüssigkeit die oben schon erwähnte Lösung von Aetzkalk in Rohrzucker vorgeschlagen. Bei Anwendung von gallussaurem Eisen als Farbenreagenz kann man natürlich auch die anderen acidimetrischen Normallösungen in Gebrauch nehmen. Der Titre derselben kann beliebig sein; man wird jedoch wohl thun, denselben so einzurichten, daß 10 C. C. Normalsäure gerade 28 C. C. der Normalalkalilösung zur Sättigung brauchen. Jeder Kubikcentimeter der Differenz zwischen dem Verbrauch vor und nach der Sättigung durch das entwickelte Ammoniak entspricht dann 0,005 Gr. Stickstoff, indem wir gesehen haben, daß jene 10 C. C. der Säure, oder jene 28 C. C. der Alkalilösung 0,140 Gr. Stickstoff entsprechen.

Von kohlensaurem Kali würden demnach 0,692 Gr. auf 28 C. C., oder 21,685 Gr. auf ein Liter, von kohlensaurem Natron 0,532 Gr. auf 28 C. C. oder 19,000 Gr. auf ein Liter aufzulösen sein.

Aus dem Gewichte der angewandten Substanz und dem Gewichte des gefundenen Stickstoffs berechnet man leicht den procentischen Gehalt der ersteren an reinem Stickstoff *).

Wägen wir z. B. 0,400 Gr. Oxamid ($C^2NH^2O^2$), das 29,17 % Stickstoff enthalten muß, ab, glühen es mit Natronkalk, und fangen das entwickelte Ammoniak in 10 C. C. Normalschwefelsäure auf, so wird diese Flüssigkeit nur noch 4,6 C.C. der Normalalkalilösung bedürfen, während 10 C. C. reiner Normalsäure 28 C. C. zur Sättigung gebrauchten. $28 - 4{,}6 = 23{,}4$. $23{,}4 \times 0{,}005$ Gr. $= 0{,}1170$ Gr. N oder 29,25 % N.

*) Wollte man auch diese kleine Rechnung umgehen, so hätte man von den zu analysirenden Substanzen das Atomgewicht des Stickstoffs, 0,140 Gr., (oder ein Multiplum desselben) abzuwiegen, und die Normalalkalilösung so zu titriren, daß 100 C. C. derselben gerade hinreichten, um 10 C. C. der Normalsäure oder 0,490 Gr. $SO^3 + HO$ zu sättigen. Die Differenz zwischen beiden acidimetrischen Bestimmungen, in C. C. der Alkalilösung ausgedrückt, ergäbe dann genau die Procente an Stickstoff.

Die Operation der Sättigung ist offenbar ganz dieselbe, wie bei der Acidimetrie; man setze nur die beiden Gläser mit der reinen und der Ammoniak haltenden Säure nebeneinander auf weißes Papier, um ihre Nüancen besser vergleichen zu können. Daß natürlich Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff auf diese Art nicht zu analysiren sind, braucht für den Chemiker von Fach nicht erwähnt zu werden.

§. 8.

Zweite Gruppe. Oxydations- und Reductionsanalysen.

Diese Gruppe umfaßt im weitesten Sinne alle die Operationen, wo die erzielte Reaction auf Aufnahme oder Abgabe von Sauerstoff, oder von einem der denselben vertretenden Haloide beruht. Sie zerfällt wieder, meist nach der Beschaffenheit der Reagensflüssigkeiten, in mehrere engere Klassen, die ich mit A, B rc. bezeichnen werde.

Es gehören hierher:

A. 1. Chlorometrie.
2. Braunsteinprüfung.

B. 3. Eisenbestimmung.
4. Salpetersäurebestimmung.
5. Phosphorsäurebestimmung.
6. Chrombestimmung.
7. Bestimmung der arsenigen und Arsensäure.

C. 8. Sulfhydrometrie und die sich anschließenden Bestimmungen.
9. Zinnbestimmung.

D. 10. Rohrzuckerbestimmung.
11. Stärkebestimmung.
12. Die Bleibestimmung, nach Marguerite, kann ich erst bei der Fällungsbestimmung desselben Metalls, nach Domonte, erwähnen.

§. 9.

A. Chlorometrie und Braunsteinprüfung.

1. Chlorometrie.

Nachdem im Jahre 1779 das gasförmige Chlor von Scheele entdeckt, und schon vielfach als Gas oder als Auflösung in Wasser zum Bleichen gebraucht worden war, wandte im Jahre 1799 endlich Tennant

in Glasgow zum erstenmale die Verbindungen des Chlors mit den Alkalien, besonders mit Kalkhydrat, zu eben diesem Zwecke an, und von diesem Augenblicke war der Sieg des Chlors über die Rasenbleiche entschieden.

Bei den kolossalen Massen von Chlorkalk, die jetzt fabricirt und verbraucht werden, ist es von größter Wichtigkeit, zu bestimmen, wieviel für den Fabrikanten brauchbares Chlor in demselben enthalten ist. Man bereitet diese Verbindung meist durch Einwirkung des Chlorgases auf staubförmiges Kalkhydrat, das möglichst wenig ungelöschten Kalk einschließen darf, der durchaus kein Chlor absorbirt. Die empirische Formel der vorliegenden Verbindung ist ($CaO + HO + Cl$); daraus lassen sich zwei rationelle Formeln ableiten; nämlich: $\left.\begin{matrix}CaO\\Cl\end{matrix}\right\} + HO$, ein dem Superoxyd entsprechendes Oxychlorid des Kalks, oder $CaCl + (CaO + ClO) + 2HO$, ein Gemenge von Chlorcalcium mit unterchlorigsaurem Kalke. Wie dem auch sei, so enthält doch der gesättigste Chlorkalk nur 53 % Chlor auf 47 % Kalkhydrat; im Kilogramm hält er dann 101,7 Liter Chlorgas, bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand gebunden.

Meistens ist aber diese Sättigung mit Absicht nicht erreicht, weil ein mit Kalkhydrat gemengter Chlorkalk sich weniger leicht zersetzt. Diese Zersetzung ist eine neue Quelle der Verminderung des Gehaltes an nutzbarem Chlor. Es bildet sich nämlich leicht, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, ohne daß Chlor entweicht, chlorsaurer Kalk, der für den Fabrikanten allen Werth verliert, indem er sein Chlor nur bei der Erwärmung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Auch durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft verschlechtert sich der Chlorkalk, besonders bei längerem Lagern, indem diese Säure Chlor aus ihm entwickelt.

Man sieht leicht, wie wichtig es aller dieser Ursachen wegen war, den Gehalt an wirksamem Chlor auf eine leichte und sichere Art zu ermitteln.

Als Methoden hierzu, die sich den Gewichtsanalysen anschließen, habe ich nur das Einleiten des durch Salzsäure entwickelten Chlors in eine mit schwefliger Säure angeschwängerte, durch Salzsäure sauer gemachte Lösung von Chlorbarium zu erwähnen. Man wägt den gefällten, schwefelsauren Baryt; ein Aequivalent desselben entspricht einem Aequivalente Chlor.

Eine eigenthümliche, hierher gehörende Analyse ist ferner die Entwickelung von Stickstoff aus Ammoniakflüssigkeit durch den Chlorkalk, und Messen dieses Gases. Ein Volumen desselben, auf den Normalpunkt der Tension und der Temperatur reducirt, und auch in Beziehung auf die Tension des Wasserdampfes corrigirt, entspricht 3 Voluminibus Chlor. $NH^3 + 3Cl = N + 3ClH$.

Alle Maaßanalysen dieser bleichenden Verbindungen basiren sich, ebenso wie die erwähnten Gewichtsanalysen, auf die oxydirende Wir-

kung des freien Chlors, und wie man sich leicht denken kann, sind die Substanzen, die man nach und nach vorgeschlagen hat, um darauf diese oxydirende Wirkung üben zu lassen, sehr zahlreich.

Die Titren aller dieser Lösungen müssen sich, wenn rationell verfahren werden soll, ebenso wie die abzuwiegenden Mengen der bleichenden Verbindungen, auf die Aequivalentgewichte (von Gmelin) basiren. Am einfachsten wird dieses Verfahren, wenn wir von den bleichenden Verbindungen Mengen abwiegen = dem Aequivalentgewicht des Chlors, (also z. B. 3,54 Gr.), und die Titren der zuzufügenden Lösungen so einrichten, daß nach der Art der Zersetzung $\frac{1}{2}$, 1 oder mehrere Aequivalente der reducirenden Stoffe auf 100 C. C. aufgelöst werden. Setzt man alsdann von denselben solange zu der Lösung des abgewogenen Chlorkalks zu, bis die Reaction vollendet ist, so entsprechen die verbrauchten Kubikcentimeter genau den Procenten an Chlor.

Da aber diese directe Art der Analyse, wie wir später sehen werden, mannigfaltige Uebelstände mit sich bringen würde, so ist man meist gezwungen, die indirecte Methode zu wählen. Man behält dabei die obigen Gewichts- und Maaßverhältnisse ziemlich unverändert bei, nur daß man von den reducirenden Reagenslösungen ein einem Aequivalente entsprechendes Volumen, z. B. 10 C.C., abmißt, und nun so lange von einer Chlorkalklösung, die ebenfalls nach Aequivalenten bereitet ist, zusetzt, bis freies Chlor auftritt. Eine leichte Rechnung ergiebt dann die Procente an Chlor.

Beim Gebrauch der arsenigen Säure, als reducirendes Reagens, wird man zuerst 4,95 Gr. ($\frac{1}{2}$ Aeq.) derselben zu einem Liter auflösen.

Im ersten Falle, bei der directen Analyse werden alsdann 35,4 Gr. Chlorkalk in einem Liter Wasser aufgelöst, dann 10 C.C. = 0,354 Gr. abgemessen, und nun so lange von der Lösung der arsenigen Säure zugesetzt, bis alles freie Chlor verschwunden ist. Hat man dazu 35 C.C. der Normalarseniklösung verbraucht, so enthält der vorliegende Chlorkalk auch 35% brauchbares Chlor.

Im zweiten Falle messe man von der Normallösung der arsenigen Säure 100 C.C. = 0,495 Gr. AsO^3 ab; alsdann setze man von der Lösung von 35,4 Gr. des zu prüfenden Chlorkalks in einem Liter Wasser so lange zu, bis freies Chlor vorwaltet. Hätte man reines Chlor abgewogen, so hätten 10 C.C. der verdünnten Lösung = 0,354 Gr. Cl, genügt, um dieses Ziel zu erreichen. In Wirklichkeit sind aber z. B. 44,2 C.C. verbraucht worden, die nun ebenfalls 0,354 Gr Cl enthalten. Dies ist 1% des angewandten Chlorkalks. In der ganzen Menge desselben (35,4

Gr.) sind aber $\frac{1000}{44,2} = 22,6\ \%$ enthalten; $44,2 : 10 = 100 : x$.

$$x = \frac{1000}{44,2} = 22,6\ \%$$ reines Chlor *).

*) Gay-Lussac hat bei der Angabe der Titren und Gewichte einen ganz von dem obigen verschiedenen Weg eingeschlagen. Statt der Procente an reinem Chlor, ermittelt er die Liter trocknes Chlor, (bei 0° C. und 760^{mm}), welche ein Kilogramm der Bleichsalze enthält. Zu diesem Ende bedarf er vor Allem reducirender Lösungen, die durch ihr gleiches Volumen Chlor oxydirt werden. Um dieselben zu bereiten, kann man entweder die nöthigen Mengen der reducirenden Reagentien berechnen, abwiegen und zu einem Liter auflösen. Das Gewicht eines Liters Chlor verhält sich zu dem unbekannten Gewicht des aufzulösenden Reagens, wie das Atomgewicht des Chlors zu dem des Reagens ($\frac{1}{2}$. 1 oder 2mal genommen, s. oben). Leider existiren mehrere widersprechende Angaben über das Gewicht eines Liters Chlor. Gay-Lussac nimmt 3,2088 Gr. an. Ueberdies lassen sich einige Reagentien nicht leicht in reinem Zustande abwägen. Man ist daher gezwungen die Titren obiger Lösung mittelst einer Normallösung, die ihr gleiches oder doch ein bekanntes Volumen Chlor enthält, zu verificiren.

Gay-Lussac hat zur Bereitung dieser Normalchlorlösungen zwei Wege eingeschlagen.

Einmal behandelt er 3,980 Gr. des reinsten Manganhyperoxyds (krystallisirten Pyrolusit's) mit starker Salzsäure, und fängt das dabei entwickelte Chlor in Kalilauge auf, eine Operation, auf die wir bei der Braunsteinprüfung zurückkommen werden. Die Kalilauge wird dann bis zu einem Liter verdünnt. 3,980 Gr. MnO^2 sollen 3,0288 Gr. oder ein Liter Chlor geben, falls nämlich wirklich dieses Volumen soviel wiegt. Da der Braunstein selten ganz rein vorkommt, so muß man ihn vorher auf seinen Gehalt prüfen. Gay-Lussac schlägt dazu die Entwickelung von Sauerstoff durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure vor; 3,980 Gr. reines Manganhyperoxyd sollen 500 C.C. Sauerstoffgas liefern. Siehe ebenfalls die Braunsteinanalyse. Hat man nun unreinen Braunstein, so entwickelt sich weniger Sauerstoff, z. B. 350 C.C. — $350 : 500 = 3,980$ Gr. : x; $x = 5,685$ Gr. 5,685 Gr. liefern daher 500 C.C. Sauerstoff oder 1000 C.C. Chlor.

Besser wäre es vielleicht, das chlorsaure Kali als oxydirendes Reagens zu wählen, indem es durch Umkrystallisation aus heißem Wasser leicht sehr rein erhalten werden kann. Mit starker Salzsäure erwärmt, liefert es 6 Aeq. Chlor. Die abzuwiegende Menge beträgt auf ein Liter Lösung 1,848 Gr. Sie entsprechen ebenfalls 3,2088 Gr. oder einem Liter Chlor.

Auch diese Methode leidet dadurch, daß das Gewicht des Liters Chlor nicht mit Genauigkeit bekannt ist.

Davon frei ist die zweite, von Gay-Lussac angegebene Methode, die darin besteht, daß man eine mit einem Glasstopfen gut verschließbare Flasche mit möglichst reinem Chlorgas füllt, und nun in dieselbe allmälig eine schwache Kalilauge oder eine dünne Kalkmilch eintreten läßt. Die in die Flasche nach beendeter Absorbtion eingedrungene Menge Flüssigkeit muß genau ihr gleiches Volumen Chlor absorbirt haben. Hält die Flasche 1000 C.C., und ist sie ganz mit Flüssigkeit angefüllt, so beträgt das Volumen der eingedrungenen Flüssigkeit und des absorbirten Gases offenbar gleich viel, nämlich ein Liter. Dieses Verhält-

Dies ist, wie man sieht, nur das theoretische Skelett der hier zu behandelnden Analyse. Man erlaube mir nun einige wesentliche Details, besonders über das Abwiegen der zu prüfenden, bleichenden Verbindungen mitzutheilen.

Vor allem ist es bei der oft großen Verschiedenheit der einzelnen Partien des Chlorkalks, hier mehr als anderswo, nöthig, sich auf die im §. 1 angegebene Weise eine Probe von mittlerem Werthe zu mischen.

Von dieser werden 35,4 Gr. abgewogen, und in einem Porcellan- oder Glasmörser mit Ausguß, im Anfang trocken, dann unter Zusatz von wenig Wasser fein gerieben. Mit mehr Wasser wird alsdann eine dünne Milch daraus bereitet und diese vorsichtig in das Litermaaß gebracht, das man alsdann mit dem Spülwasser des Mörsers anfüllt. Sollte der Chlorkalk zu schwach sein, so wird auch wohl die doppelte Menge 70,8 Gr. zur Bereitung obiger Lösung angewandt. Aeußerst starker Chlorkalk wird vielleicht nur in der halben Menge 17,7 Gr. abgewogen werden müssen. Alsdann sind die erhaltenen Procente natürlich im ersteren Falle mit 2 zu dividiren, im zweiten zu multipliciren.

Nach gehörigem Durchschütteln lasse man absetzen und wende, ohne den Rückstand abzusondern, die klare Flüssigkeit an.

Von Lösungen der Chloralkalien wiegt oder mißt man je nach der ungefähren Stärke Multipla von 35,4 Gr. ab; von Chlorwasser, das höchstens das dreifache Volumen Chlor absorbiren kann, werden 354 C.C. auf ein Liter abgemessen, indem man sich zugleich in Acht nimmt, nicht etwa durch zu starkes Schütteln Chlor auszutreiben.

---

niß ändert sich aber wesentlich dadurch, daß noch Correcturen des Gasvolumens nach Temperatur, Barometerstand und Tension des Wasserdampfes eintreten müssen. Anstatt 1000 Vol. Chlor sind dann vielleicht nur 900 aufgelöst. 11,1 C.C. derselben entsprechen dann 10 C.C. Chlor. Hat man nunmehr mit diesen Normalchlorlösungen die reducirenden Reagensflüssigkeiten so titrirt, daß sie wirklich ihr gleiches Volumen Chlor binden können, so werden von dem zu prüfenden Chlorkalk 10 Gr. zu einem Liter aufgelöst, und nun zu der Bestimmung des Chlors geschritten.

a. Directe Methode. 10 C.C. der Chlorkalklösung = 0,1 Gr. Chlorkalk werden abgemessen und mit der gewählten, reducirenden Reagensflüssigkeit so lange versetzt, bis kein freies Chlor mehr vorhanden ist. Es seien z. B. 6 C.C. dazu nöthig gewesen, so enthält der Liter der Chlorkalklösung, = 10 Gr. Chlorkalk, 600 C.C. Chlor; der Kilogramm Chlorkalk daher 60 Liter.

b. Indirecte Methode. Man mißt 10 C.C. der Reagenslösung ab, und setzt von der Chlorkalklösung so lange zu, bis freies Chlor vorwaltet. Es seien dazu 15 C.C. nöthig gewesen, diese enthalten 10 C.C. Normalchlor. Im Liter der Chlorkalklösung daher $^{1000}/_{15} \times 10$ C.C. = 666,6 C.C. Chlor, im Kilogramm Chlorkalk daher 66,66 Liter. Die Liter Chlorgas nennt man chlorometrische Grade; dies wäre also ein Chlorkalk von 66,6°.

Natürlich müssen die erhaltenen Procente mit den Multiplicationszahlen dividirt werden.

Die Titren der reducirenden Lösungen können constatirt werden, entweder durch eine Lösung von chlorsaurem Kali, ($^1/_6$ Aeq. = 20,433 Gr. auf ein Liter, entsprechend 35,4 Gr. Cl), oder durch eine Auflösung des aus 44 Gr. reinen Braunsteins durch Salzsäure entwickelten Chlors (35,4 Gr.) in einer schwachen Kalilauge und Verdünnen bis zu einem Liter.

10 resp. 100 C.C. der reducirenden Lösungen müssen dann durch 10 C.C. der Chlorlösungen oxydirt werden.

Verschiedene Methoden der Chlorometrie.

1. Mit Indigo.

Von den zu Reagensflüssigkeiten gebrauchten Körpern wandte Welter zuerst den Indigo an. Er löste zu diesem Ende einen Theil des besten käuflichen Indigos in 9 Theilen rauchender Schwefelsäure, und verdünnte diese Lösung, nach den Ergebnissen der Prüfung, mit einer Normalchlorlösung von Gay-Lussac, bis zu dem gewünschten Titre.

Bei den wechselnden Mengen von Indigroth, Indigbraun, Indigleim, die in der Handelswaare enthalten sind, thut man wohl, das durch Sublimation oder durch Oxydation des farblosen Indigos gewonnene reine Indigblau zur Auflösung anzuwenden.

a. Soll die directe Methode der Bestimmung in Anwendung kommen, wo man zu den abgemessenen 10 C.C. der Chlorkalkflüssigkeit die stark saure Indigolösung hinzufügt, bis die blaue Farbe derselben nicht mehr verschwindet, so macht sich die Anwendung einer verschließbaren Flasche nöthig, die das Entweichen des Chlors etwas erschwert. Es wird auch sehr zweckmäßig sein, zu einer zweiten, genaueren Bestimmung fast die ganze nöthige Menge Indigolösung in einem von unten auf eingetheilten Rohre abzumessen, um sie auf einmal zur Chlorkalklösung zuzusetzen; einige wenige Tropfen werden dann die letzten Spuren von Chlor bei einigem Schütteln leicht absorbiren.

b. Zweckmäßiger ist jedenfalls der umgekehrte Weg, wo man bis zur Entfärbung die Chlorkalklösung zur Indigolösung zusetzt. Jedoch auch so ist diese Methode ohne Zweifel die schlechteste von allen. Erstens entfärbt sich die Indigolösung bei längerem Stehen von selbst, indem sie sich zersetzt. Die dabei entstehenden Producte sind uns nicht genauer bekannt. Ferner macht es einen bedeutenden Unterschied aus, ob man die Chlorkalklösung rasch oder langsam zufügt. Im ersteren Falle nämlich, wo an dem Punkte des Einfallens leicht ein momentaner Ueberschuß an Chlor

stattfindet, entweicht dasselbe theils in Gasform, theils bildet es wahrscheinlich Bichlorisatin, während beim langsamen Zufügen bloß Chlorisatin entsteht. Endlich ist es schwierig, die Vollendung der Reaction zu bemerken, da das Gemisch des ursprünglichen Blaus mit dem Gelb der Zersetzungsproducte einen Uebergang durch Grün bedingt. Auch ist es mir nicht möglich anzugeben, wie viel Indigo man zu einer nach Procenten titrirten Normalauflösung nehmen muß, indem die Zersetzungsweise durch Chlor, und wie viel ein Aequivalent Chlor Indigo entfärbt, nicht bekannt ist *).

2. Mit Manganchlorür, MnCl.

Eine von den gewöhnlichen Maaßanalysen sich unvortheilhaft durch die nöthige Filtration entfernende Methode besteht darin, daß man eine titrirte Auflösung von Manganchlorür mit der Lösung des zu prüfenden Chlorkalks so lange versetzt, als noch ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd sich bildet; ($MnCl + CaOCl + HO = MnO^2 + CaCl + ClH$) **). Zu diesem Ende muß man 9,940 Gr. krystallisirtes Manganchlorür ($MnCl + 4Aq$) auf das Liter Wasser auflösen, und davon 100 C. C. (0,994 Gr.) abmessen, die 0,054 Gr. Chlor entsprechen. Das Verfahren ist ganz dasselbe, wie bei der Schwefelsäurebestimmung. Wird sehr selten angewendet.

3. Mit arseniger Säure, AsO^3.

Desto zweckmäßiger, und deswegen sehr in Gebrauch ist die Anwendung einer Lösung von arseniger Säure zur Bestimmung des Chlors, und man erlaube mir, sie etwas ausführlicher zu berühren. Der Vorgang der Reaction ist folgender:

$$2Cl + AsO^3 + 2HO = 2ClH + AsO^5.$$

Zur Bereitung der Normalflüssigkeit nehme man die käufliche arsenige Säure, reinige sie durch Umkrystallisation aus heißer, verdünnter Salzsäure und Auswaschen mit kaltem Wasser.

Nachdem sie alsdann gut getrocknet und zu einem feinen Pulver zerrieben, wird $\frac{1}{2}$Aeq. = 4,95 Gr. abgewogen und diese Menge in mit dem 3—4fachen Volumen Wassers verdünnter, kochender Salzsäure gelöst. Wollte man concentrirtere Säure anwenden, so setzte man sich nicht allein der Ge-

*) Man hat auch in neuester Zeit eine titrirte Chlorkalklösung benutzt, um eine Vergleichung mancher Farben des Handels, z. B. der Cochenille, zu erzielen. Genauere Angaben darüber sind nicht vorhanden, und sie können es auch nicht sein, da ja noch nicht einmal die Producte der Einwirkung des Chlors auf die verschiedenen Farbstoffe genügend bekannt sind.

**) Diese Salzsäure wird zum Theil durch den freien Kalk des Chlorkalks gesättigt.

fahr aus, durch Verflüchtigung von Arsenchlorür einen wesentlichen Verlust zu erleiden, sondern man würde auch durch die giftigen Dämpfe desselben für seine Gesundheit zu fürchten haben. Alsdann wird bis zu einem Liter aufgefüllt *).

Die Chlorwasserstoffsäure, in der man die arsenige Säure auflöst, muß natürlich gleich frei von schwefliger und von Salpetersäure sein, da beide den Titre, obwohl nach verschiedenen Seiten, verändern würden. Man bringe die arsenige Säure in einen mäßigen Kolben, übergieße sie mit der Salzsäure und erhitze nun zum Kochen, das bis zur völligen Auflösung sehr lange Zeit erhalten werden muß.

Um zur Anwendung der Methode zu kommen, so leidet a. die directe Methode an manchen Fehlern, und wird daher selten angewendet. Man hat dabei zuerst 10 — 50 C. C. der Chlorkalklösung abzumessen, in ein Becherglas zu bringen und mit der Arsenikflüssigkeit so lange zu versetzen, als diese noch oxydirt, zugesetzter Indigo also noch mit zerstört wird. Die Operation ist vollendet, wenn die blaue Färbung nicht mehr verschwindet. Man färbt zu diesem Ende entweder die Arseniklösung mit Indigotinctur, oder man prüft von Zeit zu Zeit mit einem Tropfen desselben Farbenreagens **). Ein zweiter Versuch giebt dann die nöthige Genauigkeit. Um mit gefärbter Arseniklösung zu operiren, muß der Indigo schon in ziemlich bedeutender Menge zugesetzt sein, weil mit einem einzigen Tropfen einem bei weitem größeren Volumen Flüssigkeit eine deutlich blaue Färbung ertheilt werden soll. Daß dadurch eine wesentliche Veränderung des Titres eintritt, liegt auf der Hand. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als die Indigoauflösung genau so stark chlorometrisch zu machen, als die Arseniklösung. Man hätte aber dann alle die oben erwähnten Nachtheile des Indigos, nur etwa in kleinerem Maaßstabe.

Ein Geruch nach Chlor wird auf diesem Wege nicht zu vermeiden sein; man könnte ihn höchstens dadurch umgehen, daß man möglichst wenig Salzsäure zur Auflösung der arsenigen Säure anwendete. Hat man 10 C.C. der Chlorkalklösung abgemessen, so geben die verbrauchten Cubikcentimeter der Arseniklösung genau die Procente an Chlor.

b. Bedeutend einfacher und genauer ist der indirecte Weg. Es werden dazu genau 100 C.C. der salzsauren Arseniklösung abgemessen, in ein geräumiges Becherglas gebracht und mit einem Tropfen Indigolösung versetzt.

---

*) Nach Gay-Lussac werden 4,439 Gr. arsenige Säure auf ein Liter abgewogen; sie werden durch ein Liter Chlor in AsO^5 verwandelt.

**) Die Indigolösung wird, wie oben bei der Chlorometrie mit Indigo angegeben ist, bereitet, und 10 C.C. derselben müssen ungefähr durch 1 C.C. der Lösung von 35,4 Gr. mäßig starken Chlorkalks in einem Liter entfärbt werden.

Die arsenige Säure absorbirt das Chlor bedeutend energischer, als der Indigo, und so kommt es denn, daß, da nur an der Stelle, wo die Chlorkalklösung einfällt, freies Chlor auf Momente vorwaltet, ein Tropfen Indigo genügt, um bis zum Ende die blaue Färbung zu bedingen. Sollte dieselbe freilich allmälig zu schwach werden, so frische man sie durch einen neuen Tropfen wieder auf. Für ein Blatt weißes Papier muß man Sorge getragen haben, um die Farbennüancen besser beurtheilen zu können.

Man setzt nun den Inhalt des Becherglases durch gelindes Umschwenken in eine rotirende Bewegung, und fügt aus der Burette Tropfen für Tropfen die Chlorkalklösung hinzu, bis die Färbung plötzlich verschwindet und die Flüssigkeit wasserklar wird. Alsdann lese man ab, und ziehe für jeden zugesetzten Tropfen der Indigolösung $\frac{1}{10}$ Tropfen der Chlorkalklösung ab. Auch kann der letzte Tropfen nur zur Hälfte gerechnet werden. Für Handelsbestimmungen wäre dies jedoch zu minutiös. Um der größten Genauigkeit willen, und um diese positiven Fehler zu vermeiden, braucht man nur 2—3 Milligramm arsenige Säure weniger im Liter aufzulösen, demnach also 4,947 Gr.

100 C.C. der Arseniklösung enthalten 0,495 Gr. AsO^3; diese werden oxydirt durch 0,354 Gr. Cl, oder durch 10 C.C. der Chlorkalklösung (35,4 Gr. auf 1000 C.C.), wenn der Chlorkalk 100% Chlor hielte oder reines Chlor wäre. Brauche ich mehr, z. B. 36,4 C.C., so ist der Chlorkalk natürlicher Weise geringhaltiger, und ich erhalte also die umgekehrte Proportion:

$$36{,}4 : 10 = 100 : x;\ x = \frac{1000}{36{,}4} = 27{,}47\,\%.$$

Die empirische Regel ist demnach: 1000, dividirt durch die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chlorkalk, giebt die Procente an Chlor.

4. Mit Blutlaugensalz, $Cfy + 2Ka + 3HO$.

Die Reaction, welche das Chlor auf dieses Salz ausübt, ist folgende: $2(Cfy + 2Ka) + Cl = ClKa + (Cfy^2 + 3Ka)$; d. h. das gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) giebt mit Chlor, Chlorkalium und das rothe Blutlaugensalz (Ferridcyankalium).

Dieses letztere fällt Eisenchlorid nicht mehr blau, sondern es färbt sich damit nur braun, und dies kann als Zielpunkt der Reaction dienen. Häufiger bedient man sich jedoch des Indigos und dessen Entfärbung.

Zur Normallösung wird das Ferrocyankalium aus Wasser umkrystallisirt, zerrieben und zwischen Papier getrocknet. Auf ein Liter Lösung müssen 2 Aeq. = 42,28 Gr. abgewogen werden; 100 C.C. derselben entsprechen 0,354 Gr. Cl. Der Zusatz von etwas eisenfreier Salzsäure

macht sich begreiflicher Weise nöthig. Alsdann operire man direct und indirect absolut so, wie bei der Anwendung der Arseniklösung. Es ist dabei nur zu bemerken, daß aus der blauen Farbe des Indigos und dem immer intensiver werdenden Gelbroth des entstehenden rothen Blutlaugensalzes bald ein schmutziges Grün sich bildet, so daß man den Zeitpunkt der Zerstörung des Indigos am besten aus der Aufhellung der Flüssigkeit und dem Uebergehen in Gelb erkennen wird. Sollte Eisenchlorid als Anzeichen der vollendeten Reaction angewendet werden, so muß man einzelne Tropfen einer Lösung desselben auf einen Porcellanteller spritzen. Nach jedesmaligem Chlorkalkzusatze taucht man die Spitze eines Glasstabes in die Blutlaugensalzflüssigkeit, und berührt damit einen von jenen Tropfen. Eine eintretende Bildung von Berlinerblau wird die Gegenwart von Ferrocyankalium anzeigen. Ferridcyankalium giebt eine braune Lösung, und von diesem Augenblicke an ist schon freies Chlor vorhanden; man muß daher den Zusatz von Chlorkalk sistiren. Bei einer wiederholten Analyse macht sich natürlich nur eine 2—3malige Prüfung nöthig.

Man thut wohl, anstatt größerer Quantitäten dieser reducirenden Normallösung, lieber die für jedes Liter derselben abgewogenen Mengen dieses Salzes in Papierkapseln aufzubewahren *).

5. Mit Quecksilberchlorür, Hg^2Cl.

Diese Methode beruht darauf, daß Quecksilberchlorür, welches unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren ist, durch Chlor in lösliches Quecksilberchlorid verwandelt wird; ($Hg^2Cl + Cl = 2HgCl$). Weil aber nur auf den frisch gefällten Kalomel das Chlor rasch genug einwirkt, so wird eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul unmittelbar vor der Operation mit Salzsäure oder Kochsalz gefällt, wo dann die nöthige Menge Quecksilberchlorür niederfällt. Es ist schwierig, sich ganz neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul zu verschaffen, das frei von Einmengungen basischer Salze ist; man kann daher nicht gut den Gehalt der Lösung durch Abwiegen regeln. Will man dagegen ein gewogenes Gewicht Quecksilber vollständig in Salpetersäure auflösen, so muß man gewärtig sein, daß sich salpetersaures Quecksilberoxyd einmengt, welches natürlich nicht chlorometrisch wirkt. Es ist daher am zweckmäßigsten, ein bekanntes Volumen einer beliebigen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Salzsäure zu fällen, den gebildeten Kalomel abzufiltriren, bei 100° C. zu trocknen und zu wägen. Auf die bekannte Weise wird aus diesem Gewichte und dem Volumen der angewendeten Lösung die Menge des noch zuzufügenden Wassers berechnet.

---

*) Gay-Lussac wiegt 40,053 Gr. $Cfy + 2Ka$ auf ein Liter ab.

Ein Liter der Quecksilberlösung muß 23,54 Gr. Kalomel liefern.

Man kann auch, ähnlich wie bei der Silberbestimmung, mit einer Normallösung von Chlornatrium (5,86 Gr. auf 1 Liter) den Gehalt an Quecksilberoxydul bestimmen und jeden Augenblick controliren *).

Ein starker Ueberschuß von Salpetersäure ist wegen der bei der Verdünnung leicht erfolgenden Fällung basischer Salze nöthig.

Die Lösung hält sich alsdann in gut verschlossenen kleinen Flaschen, die vollständig damit angefüllt sind, lange Zeit unverändert.

a. Der directe Weg ward zuerst durch Ballard aus Toul betreten, der aber, weil er die Operation in einem Fußglase unter beständigem Umrühren vornahm, viel Chlor verlor. Vermeidet man dies durch Anwendung einer zu verschließenden Flasche, so können ganz leidliche Resultate erhalten werden.

Man mißt dazu 10 C.C. der Chlorkalklösung (0,354 Gr. Chlorkalk) ab, bringt sie in die Flasche, und setzt unter beständigem Schütteln so lange von der Quecksilberoxydullösung zu, bis sich ein bleibender Niederschlag von Quecksilberchlorür bildet. So lange noch freies Chlor vorhanden ist, bildet sich Quecksilberchlorid; dieses aber, mit überschüssigem salpetersauren Quecksilberoxydul zusammengebracht, zersetzt sich dann wieder in salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorür;

$$(HgCl + Hg^2O + NO^5 = HgO + NO^5 + Hg^2Cl).$$

100 C.C. der Quecksilberoxydullösung entsprechen 0,354 Gr. Chlor; die wirklich verbrauchten Kubikcentimeter sind gleich den Procenten an reinem Chlor im Chlorkalk.

b. Jedenfalls sicherer vor Verlusten an Chlor ist man bei der umgekehrten Methode, die Marozeau zuerst anwandte. Es werden zu dem Ende 100 C.C. der Normalquecksilberlösung abgemessen, und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Der dabei gefällte Kalomel (2,354 Gr.) würde sich durch starkes Umrühren und Agitiren, ähnlich dem Chlorsilber, zusammenballen, und dann der Einwirkung des freien Chlors etwas hartnäckiger widerstehen.

Vermeidet man dies aber, so sieht man beim Zusatze des Chlorkalks die Flüssigkeit sich allmälig klären, und die Reaction vollendet sich auf diese Weise in dem Augenblicke, wo die Lösung wasserklar erscheint. Die bis zu diesem Augenblicke verbrauchten Kubikcentimeter der Chlorkalklösung enthalten 0,354 Gr. Chlor; die Berechnung erfolgt deshalb ganz wie oben nach der Formel $\frac{1000}{a\,C.C.} = x\,\%\,Cl.$

---

*) Gay-Lussac titrirt seine Quecksilberlösung so, daß sie 21,202 Gr. Kalomel auf den Liter liefert.

6. Mit Eisen.

Das Eisen hat zwei Oxydationsstufen. Beim Auflösen des Metalls in Schwefelsäure oder Salzsäure bilden sich Oxydulsalze, die zu den kräftigsten Reductionsmitteln gehören. Sie gehen daher durch freies Chlor mit der größten Leichtigkeit in Oxydverbindungen über. $2FeCl + Cl = Fe^2Cl^3$. Die Vollendung der Reaction wird a, durch Ferridcyankalium entdeckt, oder b, der Rückstand von Eisenoxydul durch übermangansaures Kali ermittelt.

a. Als Normallösung wendet Otto eine Auflösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul an. Dies wird bei der Entwickelung von Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge als Nebenproduct gewonnen, und ist in diesem Falle wegen der reducirenden Einwirkung jenes Gases absolut oxydfrei. Man krystallisirt es aus verdünnter Schwefelsäure um, oder stellt es auch wohl durch directe Filtration einer möglichst concentrirten, heißen Lösung in starken Alkohol als feinpulverigen, hellblauen Krystallniederschlag dar. Das Salz ist in diesem Zustande, nachdem es durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen an der Luft von seinem hygroskopischen Wasser befreit, nach der Formel $FeO + SO^3 + 7HO$ zusammengesetzt. (Aeq. 139.) Auf ein Liter Normaleisenlösnng werden daher 27,8 Gr. (2 Aeq.) abgewogen werden müssen*).

Der Zusatz von viel Chlorwasserstoffsäure ist um so weniger zu vergessen, als derselbe wesentlich die Haltbarkeit der Lösung bedingt, und die Bildung von Eisenoxydsalzen an der Luft verhindert.

α. Will man nun bei der directen Analyse sich zur Erkennung der vollendeten Reaction des rothen Blutlaugensalzes bedienen, so messe man 10 C.C. der Chlorkalklösung (0,354 Gr. Chlorkalk) ab, und setze so lange von der Eisenoxydullösung zu, bis die Flüssigkeit mit dem Ferridcyankalium einen blauen Niederschlag von Ferridcyaneisen giebt, also einen Ueberschuß an Eisenoxydul enthält. Die Lösung des Blutlaugensalzes wird eben so, wie bei der Chlorometrie mit Ferrocyankalium, auf einen Porcellanteller gesprengt, und überhaupt ganz so, wie dort angegeben, verfahren. Die Kubikcentimeter entsprechen den Procenten.

β. Auf dem indirecten Wege, wo 100 C.C. Eisenlösung durch die Chlorkalklösung oxydirt werden, giebt nicht die Blaufällung des Ferridcyankaliums, sondern das Aufhören derselben, das Eintreten der braunen Lösung den Anhaltspunkt für die Beendigung der Reaction. Rechnung wie oben.

Man recurrire dann auf eine zweite genauere Bestimmung.

*) Gay-Lussac's Titren zu Folge, müssen 25,199 Gr. Eisenvitriol, 5,076 Gr. Eisen auf ein Liter Lösung abgewogen werden.

b. Das Verfahren, mit Anwendung des übermangansauren Kalis, entfernt sich dadurch von den bisher erwähnten Methoden, daß man nicht die verbrauchte Menge des reducirenden Reagens oder der oxydirenden Chlorkalklösung bestimmt, sondern die Menge des unoxydirt gebliebenen Eisenoxyduls auf die unten genauer zu berührende Weise der Marguerite'schen Eisenbestimmung ermittelt. Setzt man zu 100 C.C. der Normaleisenlösung 10 C.C. der Auflösung des zu prüfenden Chlorkalks, (2,78 Gr. $FeO + SO^3 + 7HO$ und 0,354 Gr. $CaO + Cl + HO$), und findet, daß 72,7 C.C. der Eisenlösung nicht oxydirt worden sind, so enthält der Chlorkalk 27,7% Chlor. Es ist überflüssig zu erwähnen, daß, da eine Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd an der Luft selbst bei stark saurer Flüssigkeit nicht ganz auf die Länge der Zeit zu vermeiden ist, manche Analytiker es vorziehen werden, statt die Eisenvitriollösung zu bereiten und abzumessen, lieber möglichst reines Eisen, wie es der Klaviereisendraht darbietet, abzuwiegen und allemal frisch in Salzsäure aufzulösen.

Auf ein Liter werden 5,6 Gr. Eisen abgewogen.

7. Mit Jodkalium.

8. Mit unterschwefligsaurem Natron.

Diese beiden Substanzen sind zu wenig in der Praxis angewendet worden, um sie hier anders als beiläufig zu erwähnen.

§. 10.

2. Braunsteinprüfung.

Es finden sich in der Natur eine Menge Mineralien, die das Mangan in Verbindung mit mehr oder weniger Sauerstoff enthalten.

Ich nenne nur den Hausmannit ($Mn^3 O^4$), den Manganit ($Mn^2O^3 + HO^2$), den Pyrolusit (MnO^2). Außerdem giebt es noch eine Menge der verschiedenartigsten Gemenge dieser Oxydationsstufen, wie Psilomelan, Wad ꝛc.

Diese Mineralien werden besonders nur zur Chlorbereitung angewendet, und so erhalten sie ihren Handelswerth hauptsächlich nach der Menge dieses Gases, welches sie zu liefern vermögen.

Dieselbe ist abhängig von der Menge Sauerstoff, der außerhalb des Manganoxyduls (MnO) vorhanden ist; ($MnO + xO + 2ClH = MnCl + xHO + xCl$). Secundär tritt noch in die Berechnung der Verbrauch an Salzsäure ein, da jene Erze häufig kohlensaure Salze, so wie Eisenoxyde enthalten, welche die Säure nutzlos absorbiren.

So leuchtet es auch ein, daß verschiedene Mengen von Manganoxyd ($Mn^2 O^3$) und Manganhyperoxyd ($Mn O^2$), wenn sie auch gleichviel Chlor entwickeln, doch nicht gleichen Werth haben, da ersteres natürlich zweimal soviel Salzsäure zur Bildung von Manganchlorür verbraucht. Unzersetzbare Gangarten, wie schwefelsaurer Baryt, Quarz ꝛc. vermindern den Preis durch den Raum und das Gewicht, das sie nutzlos auf dem Transport und im Entwicklungsgefäß einnehmen.

Man erlaube mir nun, bevor ich zu den Maaßanalysen dieser Mineralien übergehe, in möglichster Kürze noch die zahlreichen Gewichtsbestimmungen zu berühren, die bis jetzt zur Prüfung des Braunsteins gebräuchlich gewesen sind.

1. Nach Berthier.

a. $C^2O^3 + MnO^2 + SO^3 = 2\,CO^2 + MnO + SO^3$. Oxalsäure und Manganhyperoxyd liefern beim Uebergießen mit Schwefelsäure 2 Aeq. Kohlensäure. Diese wird in überschüssigem Barytwasser aufgefangen, und als kohlensaurer Baryt gewogen. Kohlensaurer Kalk muß aus dem Braunstein vorher durch Salpetersäure ausgezogen werden.

b. $SO^2 + MnO^2 = SO^3 + MnO$. Schweflige Säure und Manganhyperoxyd geben schwefelsaures Manganoxydul; die Schwefelsäure wird durch Chlorbarium gefällt. Man löst den Braunstein in einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure auf; es bildet sich außer der Schwefelsäure auch Unterschwefelsäure, die man durch Kochen mit Salzsäure nach dem Zusatze von Chlorbarium zerstört. Von etwa unzersetzt gebliebener Gangart muß vor der Fällung der Schwefelsäure abgegossen werden.

c. $SO^2 + Cl + HO = SO^3 + ClH$. Fällung durch Chlorbarium. Man leitet das durch Erhitzen mit Salzsäure aus dem Braunstein erzeugte Chlor in eine mit schwefliger Säure geschwängerte, stark saure Lösung von Chlorbarium.

d. $4\,MnO^2 + SBa = SO^3 + BaO + 4\,MnO$. Das Gemenge des Braunsteins mit dem Schwefelbarium wird in einem gut verschlossenen Tiegel stark geglüht, und alsdann das rückständige Schwefelbarium mit Wasser, das entstandene Manganoxydul mit Salzsäure ausgezogen. Von dem rückständigen, schwefelsauren Baryt muß noch die durch einen besonderen Versuch bestimmte Gangart abgezogen werden. Es bildet sich auch etwas Schwefelmangan, was sich durch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beim Uebergießen mit Salzsäure nachweisen läßt. Es läßt sich daraus schließen, daß auch ein Theil des Manganoxyduls zur Oxydation des Schwefelbariums beigetragen hat. Auch der Luftzutritt, und in Folge desselben eine neue Bildung von schwefelsaurem Baryt, möchte nicht zu vermeiden sein.

e. $2\,MnO^2 = Mn^2O^3 + O$. Manganhyperoxyd verliert beim Glühen $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffs, und wird zu Manganoxyd. Man fängt das dabei etwa entweichende Wasser in einer Chlorcalciumröhre auf, um es von dem ermittelten Verlust des Braunsteins abzuziehen. Das etwa von vornherein beigemengte Manganoxyd wird auf diese Weise nicht ermittelt, obwohl es doch auch Chlor entwickelt.

f. $3\,ClNH^4 + 3\,MnO^2 = 3\,MnCl + 2NH^3 + 6\,HO + N$. Ueberschüssiges Chlorammonium mit dem Braunstein geglüht, giebt auf 3 Aeq. Manganhyperoxyd 1 Aeq. Stickstoff, 2 Aeq. Ammoniak und 6 Aeq. Wasser.

Das Stickgas wird aufgefangen und gemessen. Es bildet sich jedoch dabei auch Stickoxyd; (s. Kuhlmann's Versuche über die Bildung der Salpetersäure).

g. $2S + MnO^2 = MnS + SO^2$. Braunstein mit Schwefel in einer Röhre geglüht, giebt Schwefelmangan und schweflige Säure, die man über Quecksilber auffangen und messen kann. Es ist dies eine ganz unbrauchbare Methode, wegen der Auflösung der schwefligen Säure in dem mit ausgetriebenen Wasser, wegen Verbrennung des Schwefels in der Luft des Apparates, und endlich wegen der nebenbei gehenden Bildung von Schwefelsäure.

2. Nach Gay-Lussac.

h. $MnO^2 + SO^3 = MnO + SO^3 + O$. Manganhyperoxyd, mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, verliert die Hälfte seines Sauerstoffs, und wird zu schwefelsaurem Manganoxydul. Man bringt zu diesem Ende den zu prüfenden Braunstein in eine kleine Retorte, übergießt ihn darin mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, nachdem man ein Gasleitungsrohr angefügt hat, bis zur vollständigen Auflösung. Das entwickelte Gas wird in einer graduirten Glocke über Wasser aufgefangen, und nach erfolgten Correctionen wegen Temperatur, Barometerstand und Tension des Wasserdampfes, gemessen. Ein kleiner Rest Sauerstoff, der als schwefelsaures Manganoxyduloxyd ($Mn^3O^4 + SO^3$) zurückbleibt, wird durch eine titrirte Lösung von arseniger Säure (s. ob. §. 9) ermittelt.

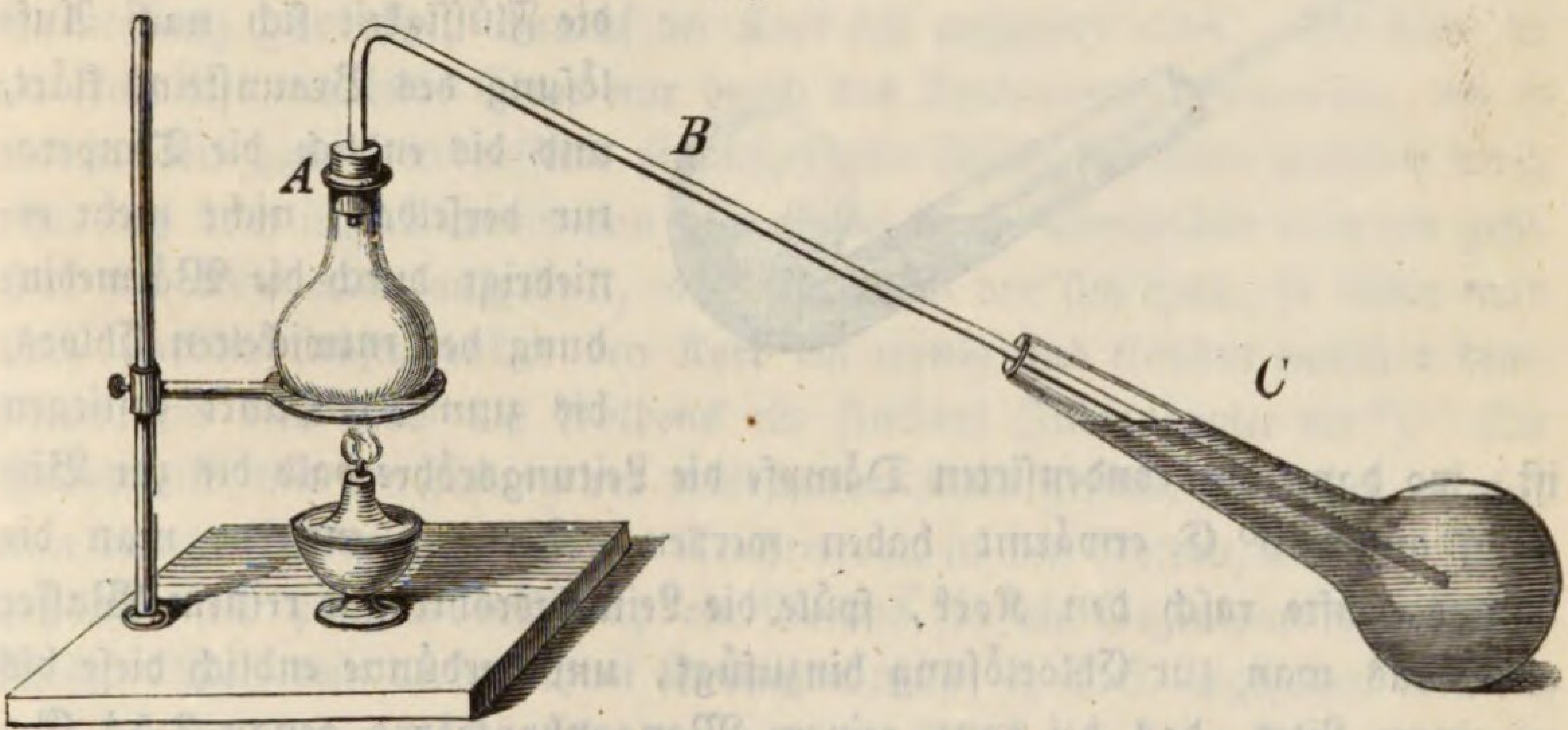
3. Nach Will und Fresenius.

i. $C^2O^3 + MnO^2 + SO^3 = 2CO^2 + MnO + SO^3$ (s. ob. a). Sie wiegen die Kohlensäure als Verlust, mit Anwendung ihres eigenthümlichen Flaschenapparates (s. Alkalimetrie).

Gehen wir nun auf die uns vorliegenden Maaßmethoden der Braunsteinanalyse über, so schließt sich die erste derselben auf das innigste an die Chlorometrie an.

1. Nach der Formel $MnO^2 + 2ClH = MnCl + Cl + 2HO$ giebt ein Aeq. Manganhyperoxyd, beim Erhitzen mit Salzsäure, genau ein Aeq. Chlor. Dies wird in schwacher Kalilauge aufgefangen, diese alsdann bis zu einem Liter verdünnt, und nun chlorometrisch, am besten mit arseniger Säure auf dem indirecten Wege, analysirt. Die hier erhaltenen Procente an Chlor entsprechen den Procenten an reinem Manganhyperoxyd, die in dem vorliegenden Braunstein enthalten sind *). Am sichersten geschieht diese ganze Operation in dem beistehenden Apparate (Fig. 10). In dem kleinen Kol-

Fig. 10.



ben *A*, der durch einen guten, durchbohrten Kork, durch den die Glasröhre *B* geht, verschlossen werden kann, bringt man 15—20 C.C. conc. Salzsäure, die man vorläufig auf ihre Reinheit von schwefliger und von Salpetersäure geprüft haben muß. Der abgewogene Braunstein, 4,4 Gr., wird auf ein viereckiges Stück glattes Schreibpapier gebracht, und nachdem dies patronenartig über denselben zusammengeschlagen, ohne Verlust in die Säure geworfen. Ehe dieselbe Zeit gehabt hat, das Manganhyperoxyd zu benetzen, wird der Kolben durch den Kork verschlossen. Der lange Schenkel der durch denselben gehenden Glasröhre taucht in eine verdünnte Kalilauge, die sich in dem langhalsigen Kolben *C* befindet, tief ein, und das entwickelte Gas muß daher vielfältig die Alkalilösung passiren, ehe es entweichen kann, wo

*) Das Atomgewicht des Mangansuperoxyds ist $18 + 16 = 44$. Wiegt man daher 4,4 Gr. reines Mangansuperoxyd ab, so liefert es 3,54 Gr. Chlor. Soviel kann sich also im Liter aufgelöst finden. Wenden wir alsdann 10 C.C. der oben angegebenen Lösung von arseniger Säure = 0,0495 Gr. AsO^3 an, so werden diese durch 10 C.C. der Chlorlösung (0,0354 Gr.) oxydirt werden können. Enthält aber der vorliegende Braunstein nicht 100% MnO^2, so wird die Chlorlösung schwächer, und man braucht mehr, z. B. 15 C.C. derselben. Dann verhält sich $15 : 10 = 100 : x$. $x = {}^{1000}/_{15} = 66{,}6\%$ Manganhyperoxyd.

dann natürlich alles Chlor absorbirt ist. Zuerst steigt das Gas in kleinen Blasen durch die Lösung, um sich im Bauche des Kolbens anzusammeln, wo es unter dem hydrostatischen Drucke der in den Hals hinaufgepreßten Flüssigkeitssäule steht. Zuletzt muß es durch eben diese Flüssigkeitsschicht entweichen. Noch besser vielleicht wäre die Anwendung einer langhalsigen Retorte (Fig. 11) oder des Liebig'schen Kaliapparates. Nun befördere man die Einwirkung der Säure durch gelinde Erwärmung, und zwar so lange, bis die Flüssigkeit sich nach Auflösung des Braunsteins klärt, und bis endlich die Temperatur derselben, nicht mehr erniedrigt durch die Wärmebindung des entwickelten Chlors, bis zum Kochpunkt gestiegen ist, wo dann die condensirten Dämpfe die Leitungsröhre bald bis zur Biegung auf 100° C. erwärmt haben werden. Alsdann entferne man die Lampe, lüfte rasch den Kork, spüle die Leitungsröhre mit reinem Wasser aus, das man zur Chlorlösung hinzufügt, und verdünne endlich diese bis zu einem Liter, das bei ganz reinem Manganhyperoxyd genau 3,54 Gr. Chlor enthalten wird. Diese Chlorlösung wird nun mit arseniger Säure, ganz wie es bei der Chlorometrie angegeben ist, geprüft. Um es nochmals zu wiederholen, so entsprechen die alsdann gefundenen Procente an Chlor auch den Procenten an reinem Manganhyperoxyd.

Fig. 11.



2. In der neuesten Zeit hat Levol ein Verfahren angegeben, das sich, wie das sechste der Chlorometrie, auf die Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd basirt. Nach den Gleichungen:

$$MnO^2 + 2FeCl + 2ClH = MnCl + Fe^2Cl^3 + 2HO, \text{ und}$$

$$KaO + ClO^5 + 12FeCl + 6ClH = ClKa + 6Fe^2Cl^3 + 6HO,$$

wiegt man ein Aequivalent Manganhyperoxyd = 4,4 Gr. ab, fügt es zu einer Lösung von 2 Aeq. Eisen = 5,6 Gr. in Salzsäure, und vollendet endlich die Oxydation durch eine Lösung von $\frac{1}{6}$ Aeq. chlorsaurem Kali (= 2,043 Gr.) in 100 C.C. Wasser.

4,400 Gr. MnO^2 liefern 3,540 Gr. Cl.
5,600 Gr. Fe absorbiren 3,540 Gr. Cl.
2,043 Gr. $KaO + ClO^5$ entsprechen 3,540 Gr. Cl.

Da aber das Eisen, in der Form des Klaviersaitendrahtes, ungefähr 0,5% Unreinigkeiten enthält, (= 0,028 Gr. auf 5,600 Gr.), so wird man gut thun, so viel mehr Eisen abzuwiegen, also 5,628 Gr. Man kann auch vorher durch die Lösung des chlorsauren Kalis ermitteln, wie viel von dem

unreinen Eisen gerade durch 100 C.C. derselben oxydirt werden, also 5,600 Gr. reines Eisen enthalten. Der nöthige Apparat besteht einfach in einem Kolben von ungefähr 400 C.C. Inhalt, der mittelst eines Korkes verschlossen werden kann, durch den ein eben in die Flüssigkeit tauchendes Trichterrohr geht.

In denselben bringt man das abgewogene Eisen auf einmal hinein, setzt 20—25C.C. starke Salzsäure hinzu, die von Eisen, von schwefliger und von Salpetersäure frei sein muß, und erhitzt so lange, bis alles gelöst ist. Alsdann wird der feingepulverte Braunstein in Papier eingeschlagen und in die Eisenlösung geworfen, worauf der Kork fest aufgesetzt wird. So kann alles etwa frei werdende Chlor nur durch das Trichterrohr entweichen, wo es alsdann die ganze, in dasselbe hinaufgepreßte Flüssigkeitssäule passiren muß, ohne daß doch irgend etwas von dem Eisen durch Verspritzen verloren geht. Hat sich nun alles aufgehellt, was sehr rasch vor sich geht, so lüftet man nach starkem Umschwenken den Kork ein wenig und klemmt zwischen demselben und dem Hals des Kolbens ein feuchtes Indigopapier ein *). Die Burette ist mit der Lösung des chlorsauren Kalis gefüllt, und man tröpfelt nun davon so lange durch das Trichterrohr in den Kolben, bis das Indigopapier sich plötzlich entfärbt, ein Beweis für die Gegenwart von freiem Chlor. Von dem verbrauchten Volumen muß $1/2$ C.C. abgezogen werden, da ungefähr so viel nöthig ist, um das zur Entfärbung des Indigos genügende, freie Chlor zu entwickeln. Nach dieser Correction wird die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter von 100 abgezogen, und der Rest giebt den Gehalt des Braunsteins an reinem Manganhyperoxyd in Procenten. Man kann jedoch auch, nachdem der Braunstein seine oxydirende Wirkung ausgeübt hat, den Inhalt des Kolbens in ein größeres Gefäß bringen, mit viel Wasser verdünnen, und dann nach Marguerite's Methode (s. d. §. 11) das rückständige Eisenoxydul bestimmen.

Den Verbrauch an Salzsäure hat man bis jetzt dadurch bestimmt, daß man eine bestimmte Menge Manganhyperoxyd, z. B. 5,0 Gr. in einer ebenfalls bestimmten Menge Salzsäure, von bekanntem acidimetrischen Titre so auflöste, daß man das Destillat sammeln und zurückgießen konnte. Alsdann wurde durch Marmor acidimetrisch geprüft. Levol nimmt eine Salzsäure von 1,090 spec. Gewicht, die selbst beim Kochen kein Salzsäuregas entweichen läßt, setzt auf den Kolben eine lange aufsteigende Glasröhre auf, die er nach beendigter Operation ausspült, und prüft mit Schlemm-

*) Das erwähnte Papier wird durch Eintauchen von feinem Briefpapier in eine verdünnte, schwefelsaure Indigolösung, Auswaschen desselben, zuerst mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron, dann mit reinem Wasser und sorgfältiges Trocknen bereitet.

kreide (s. o. §. 6). Das Eisenchlorid würde durch kohlensauren Kalk auch gefällt werden; daher reducirt Levol es vorher durch metallisches Kupfer.

Die im Braunstein etwa vorhandene, in Salzsäure unlösliche Gangart wird abfiltrirt und gewogen.

§. 11.

B. Bestimmung des Eisens, der Phosphorsäure, Salpetersäure, Chromsäure, der arsenigen und Arseniksäure.

Alle diese Analysen beruhen mehr oder weniger auf der Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd. $2FeO + O = Fe^2O^3$.

Die Oxydation erfolgt, oder wird doch jedenfalls beendet durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, $KaO + Mn^2O^7$. Die Formel der Zersetzung ist: $10FeO + Mn^2O^7 = 5Fe^2O^3 + 2MnO$.

Die Bereitung des übermangansauren Kalis, des sogenannten mineralischen Chamäleons ist folgende. Man nimmt fein gepulvertes, möglichst reines Mangansuperoxyd, reibt es mit etwas chlorsaurem Kali gut zusammen, und trägt das Gemenge in mit möglichst wenig Wasser zerflossenes Kalihydrat ein. Unter beständigem Umrühren wird zur Trockne verdampft, und die Masse, ehe sie wieder Feuchtigkeit anzieht, in einen geräumigen Platin- oder Thontiegel gebracht, in dem sie gelinde geglüht wird. Zu große Hitze zerstört das gebildete, mangansaure Kali wieder, vielleicht weil sich kieselsaures Kali erzeugt. Ueberhaupt muß die Masse nur gesintert, und nicht geschmolzen sein, indem sie sonst vom Wasser gar nicht aufgeweicht wird*). Statt des chlorsauren Kalis wendet man auch wohl Salpeter an; beim Glühen mit bloßem Kalihydrat wird der nöthige Sauerstoff aus der Luft entnommen.

Die zusammengesinterte, olivengrüne Masse, vom Tiegel gelöst, fein zerrieben und mit lauwarmem Wasser einige Zeit digerirt, giebt eine grüne Lösung von mangansaurem Kali. Wird diese aber bis zum Kochen erhitzt, oder an der Luft stehen gelassen, so geht ihre Farbe durch Blau in ein schönes Violettroth über, indem übermangansaures Kali entsteht; ($3MnO^3 + KaO = Mn^2O^7 + KaO + MnO^2 + 2KaO$). Noch schneller erfolgt diese Umwandlung bei äußerst vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure. Das abgeschiedene, krystallinische, kalihaltige Manganhyperoxyd wird durch Abgie-

*) Die angewendeten Mengen Substanz sind sehr verschieden. Pelouze nimmt 2 Theile Braunstein, 2 Theile Kalihydrat und 1 Theil chlorsaures Kali; Gregory wendet auf 3 Aeq. Braunstein, 3 Aeq. Kalihydrat und 1 Aeq. chlorsaures Kali, oder 8, 10 und 3 Theile dieser Substanzen an.

ßen und Filtration durch Asbest abgesondert, und zu einer späteren Bereitung von Chamäleon aufbewahrt. Das Atomgewicht des $KaO + Mn^2O^7$ ist 159,2.

§. 12.

3. Eisenbestimmung.

Der Verbrauch und somit die Fabrikation des Eisens ist schon seit langer Zeit sehr bedeutend; er ist aber in der letzten Zeit so unendlich großartig und wichtig geworden, daß es uns höchlichst wundern muß, wie wenig bisher die technische Analyse der vorliegenden Erze von den Fabrikanten angewendet worden ist. Die großen Schwierigkeiten und Ungenauigkeiten der bis vor kurzem bekannten Methoden mögen wohl am meisten dazu beigetragen haben.

Die rein chemische Gewichtsbestimmung, die Fällung des Eisenoxydes durch Ammoniak, forderte eine meist langweilige Scheidung von beigemengten Substanzen; sie wurde im höchsten Grade complicirt, sowie das Erz Phosphorsäure enthielt.

Schmolz man dagegen nach der technischen Methode das Eisenerz in einem Kohlentiegel mit Flußmitteln zusammen, so bedurfte man dazu erstens der äußerst intensiven Hitze eines Gebläseofens; man erhielt ferner mehr oder weniger mit Kohle gesättigtes, mit Schwefel, Silicium und Aluminium verunreinigtes Eisen; und unbestimmte Mengen desselben blieben, theils als feine metallische Körnchen, theils als kieselsaure Verbindungen in der Schlacke zurück.

a. Marguerite hat endlich eine Methode angegeben, die allen Anforderungen auf das vollständigste entspricht. Das Princip derselben ist in der Kürze folgendes. Er bestimmt zuerst, wieviel Volumina Chamäleonlösung zur Oxydation eines bestimmten Gewichts reinen Eisens nöthig sind, das in Salzsäure zu Eisenchlorür gelöst ist. Alsdann macht er die Operation mit demselben Gewicht Mineral, dessen Eisengehalt man vollständig auf die Stufe des Oxyduls zurückgeführt hat.

Gehen wir nun näher auf dies Verfahren ein, so ist es zwar nicht allzu schwierig, das übermangansaure Kali in Krystallen zu erhalten. Wiegt man von denselben 1,592 Gr. (1 Aeq.) ab, so genügen sie, um 2,800 Gr. (10 Aeq.) reines Eisen aus Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln; löste man also 15,92 Gr. davon in einem Liter Wasser, so würden 100 C.C. genau 2,800 Gr. reinem Eisen entsprechen. Es ist jedoch viel einfacher, den Titre durch Probiren zu normiren.

Zu diesem Ende nimmt man den feinsten Klaviersaitendraht, und wiegt davon $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$ Aequivalent = 1,400 Gr. oder 0,700 Gr. ab. Er muß natürlich rostrein, und die vorhandenen Unreinigkeiten dürfen nicht

sehr bedeutend sein. Es würde sich sonst eine vorläufige Analyse auf dem Wege der Gewichtsbestimmung nöthig machen, nach deren Ergebnissen man nun die Mengen abzuwägen hätte, die 1,400 Gr. resp. 0,700 Gr. reinem Eisen entsprächen. Der Draht, der möglichst in einem Stücke und fest zusammengewickelt sein mag, wird ohne Verlust in einen geräumigen Kolben von 1000 — 1200 C.C. Inhalt gebracht, und mit 20—25 C.C. reiner Salzsäure so lange erwärmt, bis alles klar zu Eisenchlorür gelöst ist. Daß die Salzsäure weder Eisen, noch schweflige Säure, noch andererseits Chlor oder Brom oder Salpetersäure enthalten darf, versteht sich wohl von selbst; eine geringe gelbe Färbung durch organische Substanzen schadet aber nichts. Man hat sc eine meergrün gefärbte Flüssigkeit erhalten, die bei dem nun folgenden Verdünnen mit viel kaltem Wasser farblos wird. Dieses Verdünnen und Abkühlen macht sich dadurch nöthig, daß das übermangansaure Kali mit stärkerer Salzsäure, besonders in der Wärme, leicht unter Chlorbildung zersetzt wird. Uebrigens braucht das Wasser nicht etwa durch Auskochen von aller Luft befreit zu sein; auch ist man nicht genöthigt, sich mit der Zufügung des Chamäleons aus Furcht vor Oxydation an der Luft allzusehr zu übereilen, da Versuche gezeigt haben, daß ein starker Säureüberschuß dies auf lange Zeit verhindert. Die Burette ist unterdessen mit Chamäleonlösung gefüllt worden, und man beginnt nun unter beständigem Umschwenken langsam das übermangansaure Kali zur Eisenlösung hinzuzusetzen. Ist die Flüssigkeit nicht sehr stark sauer, setzt man auch wohl zu viel auf einmal zu, so bildet sich manchmal ein brauner Niederschlag, ein Gemenge oder eine Verbindung von Mangansuperoxyd mit Eisenoxyd, der jedoch bei starkem Umschwenken sich bald wieder auflöst. Ist nun die Flüssigkeit durch die Eisenoxydbildung gelber und gelber geworden, verschwindet die rothe Färbung immer langsamer, so macht sich ein sorgsames Zusetzen der Chamäleonlösung nöthig. Es färbt sich nämlich die Flüssigkeit endlich leicht chamoisfarben, und nun durch den nächsten Tropfen der Chamäleonlösung schön hellroth. Man lese ab, indem vielleicht der letzte Tropfen nicht mit gerechnet wird, und verdünne nach diesem Versuche die Chamäleonlösung so weit, daß genau 50 oder 25 C.C. 1,400 Gr. resp. 0,700 Gr. Eisen entsprechen, 1 Aeq. Eisen = 2,800 Gr. daher durch 100 C.C. der Chamäleonlösung oxydirt wird. Da aber der Titre dieser Flüssigkeit sich durch eine allmählige Zersetzung mit der Zeit vermindert, so thun wir wohl, eine concentrirtere Lösung des Chamäleons zur Compensirung im Rückstande zu lassen.

Man darf nicht glauben, sich bei der Beendigung der Operation geirrt zu haben, wenn die röthliche Färbung nach längerem Stehen verschwunden ist, da dies von selbst eintritt.

Von dem zu untersuchenden metallischen Eisen, oder von dem Eisen-

erze wiegt man nun ebenfalls ein Aequivalent = 2,800 Gr. (oder einen Bruchtheil z. B. 1,400 Gr., 0,700 Gr.) ab, und bringt es in den oben erwähnten Kolben. Dichtere Mineralien müssen vorher fein gepulvert werden; Gußeisensorten werden in Feil- oder Drehspähnen angewendet. Nur wenige Eisenerze widerstehen dem Kochen mit concentrirter Salzsäure; einige erfordern jedoch noch einen geringen Zusatz von Salpetersäure. Es wird so lange erwärmt, bis entweder alles klar gelöst ist, oder der Rückstand von Kieselsäure ꝛc. eine rein weiße Farbe zeigt. Ist er unbedeutend, so kann man ihn ohne Bedenken in der Flüssigkeit suspendirt lassen; größere Mengen müßten vielleicht durch Filtration abgesondert werden. Der Zusatz von Salpetersäure macht es natürlich unmöglich, die Mengen des Eisens zu bestimmen, die etwa als Eisenoxydul neben Eisenoxyd im Mineral vorhanden gewesen sind. Hätte man aber nur Salzsäure zur Auflösung angewandt, so würde nun ein Zusatz von Chamäleon bis zur rothen Färbung erfolgen müssen. Die dazu verbrauchten Cubikcentimeter geben die Procente an reinem Eisen, die als Eisenoxydul im Mineral enthalten sind. Das Eisenoxyd verlangt dann aber eine neue Operation zu seiner Bestimmung, ein erneutes Abwiegen und Auflösen, und endlich die Reduction zu Eisenoxydul.

Diese wird auf zwei Wegen erreicht. Einmal setzt man zur nicht verdünnten, salzsauren Lösung eine nicht unbedeutende Menge (4—5 Gr.) von schwefligsaurem Natron in Lösung, oder besser noch in Krystallen, hinzu, und kocht nun anhaltend, so lange bis der Geruch nicht mehr die geringste Spur von entweichender schwefliger Säure anzeigt.

Ein starkes Umschütteln der heißen Flüssigkeit befördert sehr die Beendigung dieses Austreibens, und einige Gewöhnung läßt bald den Unterschied zwischen dem Geruch der schwefligen und der Salzsäure erkennen. Man könnte allenfalls auch den entwickelten Dampf von Zeit zu Zeit in eine mit Chlorwasser versetzte Chlorbariumlösung leiten; ein weißer, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag würde augenblicklich die Gegenwart der schwefligen Säure verrathen.

Der andere Weg der Reduction ist nicht ganz so zeitraubend, und muß in einigen Fällen immer angewendet werden.

Ist nämlich in der Lösung des Minerals etwa Kupferchlorür oder arsenige Säure vorhanden, so würden diese gleich dem Eisenoxydule die Farbe des übermangansauren Kalis zerstören, und daher als Eisen mit in Rechnung gezogen werden. Schweflige Säure entfernt jene Metallverbindungen nicht aus der Flüssigkeit; metallisches Zink aber fällt sie, indem es das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, in metallischem Zustande. Man bringt also entweder feine Feilspäne oder auch dünne Bleche dieses Metalls in die stark salzsaure Eisenlösung. Es entwickelt sich etwas

Wasserstoff; die Lösung entfärbt sich durch die Eisenoxydulbildung; die Salpetersäure giebt Stickoxydul, das entweicht; Kupfer und Arsenik endlich werden als metallische Blättchen gefällt, und mit dem überschüssigen Zink durch Filtration abgeschieden. Das anzuwendende Zink muß natürlich eisenfrei sein. Man erkennt dies leicht dadurch, daß ein Tropfen Chamäleon, zu einer salzsauren Lösung des zu prüfenden Metalls zugesetzt, die Flüssigkeit augenblicklich roth färbt. Sollte die Farbe verschwinden, so kann man leicht ausmitteln, wieviel ein bestimmtes Gewicht Zink Chamäleon zur Rothfärbung bedarf, also wieviel es Eisen enthält, und diese Zahlen von den bei der Eisenbestimmung gefundenen abziehen.

Nachdem so alles Eisen auf die Oxydulstufe zurückgeführt ist, vollendet sich die Analyse ganz so, wie beim reinen Eisen. Auch hier entsprechen die verbrauchten Cubikcentimeter den Procenten an reinem Eisen. Haben wir also 100 C.C. Chamäleon auf 2,800 Gr. reines Eisen verbraucht; auf 2,800 Gr. Mineral aber vor der Reduction 5 C.C., nach der Reduction aber 25 C.C., so enthält dasselbe

5% Eisen als Eisenoxydul,
25% » » Oxydul und Oxyd,

20% » » Oxyd;
oder 0,180 Gr. FeO = 6,425% FeO,
0,800 Gr. Fe^2O^3 = 28,570% Fe^2O^3.

Die Eisenerze enthalten außer dem Eisenoxydul und Eisenoxyd meistens noch Kalk, Magnesia, Mangan, Kieselsäure, Titansäure, Phosphorsäure, Wolfram, Kobalt, Nickel, Chrom, Arsenik und Kupfer.

Die ersten sieben Stoffe verhalten sich völlig indifferent bei dieser ganzen Analyse; Kobalt, Nickel, Chrom, hindern durch die Färbung ihrer Salze die Erkennung der Manganfarbe nicht im mindesten, und wie man die beiden letzten entfernt, habe ich oben angezeigt.

Bei Gußeisen, das beim Auflösen in Salzsäure häufig ölige und humusartige Stoffe zurückläßt, die das Chamäleon reduciren würden, muß das eingedampfte Chlorür mit etwas chlorsaurem Kali geglüht werden. Die Masse wird mit Salzsäure aufgenommen, und durch schweflige Säure oder Zink reducirt.

b. Eisenbestimmung nach Duflos.

Diese beruht auf der Umwandlung des Eisenoxyds durch Jodkalium in Eisenjodür und freies Jod, und auf der Absorbtion des letzteren durch eine titrirte Auflösung von Zinnchlorür. Diese wird nach Aequivalenten so bereitet, daß man 5,90 Gr. reines Zinn in Salzsäure auf-

löst, und mit luftfreiem Wasser zu einem Liter verdünnt. 100 C.C. dieser Lösung absorbiren 1,250 Gr. Jod. Wiegt man daher 0,800 Gr. Eisenoxyd ab, löst in Salzsäure, versetzt mit Jodkalium, und fügt nun so lange von der Zinnlösung hinzu, bis die entstandene, braune Farbe verschwunden ist, so entsprechen die verbrauchten Cubikcentimeter den Procenten an Eisen. Eisenoxydul muß vorher durch Einleiten von Chlor in Eisenchlorid verwandelt werden.

§. 13.

4. Bestimmung der Phosphorsäure nach Raewsky.

Wer die Richtung der neueren Chemie auf die Agricultur und Physiologie einigermaaßen kennt, wird es begreiflich finden, daß schon lange große Anstrengungen gemacht worden sind, eine genaue und expeditive Analyse der phosphorsauren Verbindungen, die eine so wichtige Rolle in dem Organismus der Pflanzen und Thiere spielen, aufzufinden.

Es ist das Verdienst Raewsky's, auch diese Körper in den Bereich der Maaßanalysen gezogen zu haben. Er bestimmt aber nicht etwa die Phosphorsäure direct, sondern nur das Eisen, an das gebunden, sie gefällt wird, nach der Marguerite'schen Methode.

Die Haupteigenschaften der Phosphate, die diese Methode überhaupt möglich machen, sind folgende: a. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. b. Die Verbindungen mit den meisten übrigen Metalloxyden sind in Salzsäure und Essigsäure löslich. c. Die Verbindungen mit Eisenoxyd sind in Salzsäure zwar löslich, in Essigsäure aber unlöslich.

Die Phosphorsäure bildet bekanntlich drei, deutlich getrennte Reihen von Salzen; sie existirt in drei Modificationen, der a, b und c Phosphorsäure, ($PO^5 + HO$, $PO^5 + 2HO$, $PO^5 + 3HO$). Bloß die beiden letzteren hat Raewsky in Untersuchung gezogen, und da einige leichte Aenderungen des Verfahrens die Bestimmungen beider unterscheiden, so will ich auch beide getrennt abhandeln.

a. $PO^5 + 3HO$; c. Phosphorsäure, gewöhnliche Phosphorsäure.

Als Reagensflüssigkeit wendet man die bei der Eisenbestimmung gebrauchte Chamäleonlösung an, indem sie höchstens, wegen der kleinen Menge des zu oxydirenden Eisens, durch vierfache Verdünnung mit Wasser so titrirt wird, daß 2 Aeq. Eisen = 0,560 Gr. durch 100 C.C. derselben aus Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt werden. Natürlich muß eine neue Titration mit reinem Eisen dies constatiren. Alsdann

verschafft man sich zunächst eine klare Lösung des zu untersuchenden Phosphates, die freie Essigsäure, aber durchaus keine freie Mineralsäure enthält. Von der zu untersuchenden Substanz werden 0,714 Gr. = 1 Aeq. Phosphorsäure abgewogen

Die in Wasser löslichen Salze der Alkalien werden einfach mit ziemlich viel reiner, starker Essigsäure versetzt; die Verbindungen aber, welche nur in Säuren löslich sind, müssen zuerst mit Salzsäure behandelt werden, worauf man ihre klare, salzsaure Lösung, durch Zufügung von essigsaurem Natron, in eine essigsaure verwandelt.

Nun bedarf man noch einer Auflösung von neutralem essigsauren Eisenoxyde. Da diese aber leicht Eisenoxyd absetzt, so thut man wohl, dieselbe jedesmal durch Zusammenmischen von 1 Aeq. Eisenalaun*) und 3 Aeq. essigsaurem Natron frisch zu bereiten. $Fe^2O^3 + 3SO^3 + 3(NaO + \bar{A}) = Fe^2O^3 + 3\bar{A}$ und $3(NaO + SO^3)$.

Zu diesem Ende löst man 48 Gr. der Eisenverbindung zu einem Liter Wasser, und ebenso 40,86 Gr. krystallisirtes, essigsaures Natron zu derselben Menge Flüssigkeit. Mischt man von beiden Lösungen gleiche Volumina zusammen, so hat man genau das gewünschte Präparat. Zu der oben erwähnten Auflösung des Phosphates wird nun so viel von diesem essigsauren Eisenoxyde zugefügt, bis die braunrothe Farbe der überstehenden Flüssigkeit einen Ueberschuß davon anzeigt. Durch anhaltendes Rühren hat man den erfolgten, gelbweißen Niederschlag zum Zusammenballen gebracht, und filtrirt ihn nun durch ein wohl genäßtes Filter ab, auf welchem man ihn mit kaltem Wasser auswäscht, damit nicht etwa durch die Wärme basisch essigsaures Eisenoxyd gefällt werde. Ist nun alles überschüssige Eisen entfernt, so enthält der Niederschlag alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden, und zwar hat er die Zusammensetzung des neutralen, dreibasischen, phosphorsauren Eisenoxyds $Fe^2O^3 + PO^5$. Darnach enthält er im trocknen Zustande . . . . 47,159% PO^5
52,841% Fe^2O^3
oder auf 71,4 PO^5 — 80,00 Fe^2O^3 oder 56,0 Fe.

Man könnte ihn nun glühen und wägen, und nach der obigen Procentangabe die Menge der enthaltenen Phosphorsäure berechnen. Raewsky hat es vorgezogen, lieber das Eisen auf Marguerite's Methode zu bestimmen. Durch starke Salzsäure wird der Niederschlag gleich auf dem Filter aufgelöst, die Lösung in einen geräumigen Kolben filtrirt, und nun mit heißem Wasser so lange nachgewaschen, als noch eine Spur von Eisen vorhanden ist. Nach der Reduction durch Zink oder schweflige Säure wird mit jenem Filtrate ganz nach Marguerite's Methode ver-

*) Am besten den käuflichen Eisenammoniakalaun.

fahren. Nach der oben abgewogenen Menge von Substanz und der Titration der Chamäleonflüssigkeit entsprechen, die verbrauchten Cubikcentimeter derselben genau den Procenten an enthaltener Phosphorsäure. Die Eisenoxydverbindungen der c Phosphorsäure selbst werden trocken abgewogen, in Salzsäure gelöst, das Eisen bestimmt, und die Phosphorsäure als Verlust ermittelt. Das Thonerdephosphat muß auf einem sehr weitläufigen Wege zerlegt werden, indem es gleich dem Eisensalze in Essigsäure unlöslich ist. Man schmilzt es zu diesem Ende entweder mit Kieselsäure und kohlensaurem Natron zusammen, wo sich kieselsaure Thonerde und phosphorsaures Natron bildet, das man mit Wasser aus der geschmolzenen Masse auszieht; oder man übergießt es mit Salpetersäure, fügt metallisches Quecksilber hinzu, und erhitzt so lange, bis alle Salpetersäure sich mit Quecksilberoxydul gesättigt, und phosphorsaures Quecksilberoxydul, als unlöslicher Niederschlag abgesondert hat. Aus diesem kann man das Quecksilberoxydul durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron austreiben, und die Phosphorsäure, wie angegeben, bestimmen.

b. $PO^5 + 2HO$. b Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure.

Hier gilt ein ganz ähnliches Verfahren, wie bei der dreibasischen Phosphorsäure; nur fällt man die essigsauren Lösungen der Phosphate mit Eisenalaun, nicht mit essigsaurem Eisenoxyde. Der Niederschlag ist hellgelb, verliert beim Glühen, indem er blau wird, 25% Wasser, und besteht alsdann aus $5Fe^2O^3 + 6PO^5$.

Er enthält demnach 51,714% PO^5,
48,286% Fe^2O^3;
oder auf 428,4 PO^5 — 400,0 Fe^2O^3, oder 280,0 Fe.

Hiernach müßte man von der Substanz 0,4284 Gr. abwiegen, und die Chamäleonlösung so einrichten, daß 0,280 Gr. Fe durch 100 C.C. derselben aus FeCl in Fe^2Cl^3 verwandelt würden. Wollte man sich der doppelt starken Chamäleonlösung der c Phosphorsäure bedienen, so käme schon auf 0,5 C.C. derselben 1% Phosphorsäure. Natürlich kann man die zweckmäßigen Multipla dieser Zahlen anwenden.

§. 14.

5. Bestimmung der Salpetersäure.

Die Salpetersäure ist durch die große Menge ihres lose gebundenen Sauerstoffs bei vielen, höchst wichtigen Theilen der technischen Industrie, ich nenne nur die Schwefelsäure- und Schießpulverfabrikation, von äußerster Bedeutung. Sie bildet sich auf der Erde wahrscheinlich durch die Oxydation des Ammoniaks in der Luft, und ihre Hauptquellen sind die großen Lager des salpetersauren Natrons, des Chilisalpeters in Peru, und der in-

dische Kalisalpeter. Das erstere Salz wird besonders um seines Salpetersäuregehaltes willen benutzt; der Werth des letzteren, welches allein zur Pulverfabrikation tauglich ist, bestimmt sich nach seinem Gehalte an salpetersaurem Kali. Die bis jetzt bekannten, analytischen Methoden haben meistentheils nur den letzteren Körper zur Vorlage, weil dieser vor der Hand noch von der größten Wichtigkeit für den Staat ist. Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Salpeters sind Chlormetalle, schwefelsaure Salze, Feuchtigkeit und organische Stoffe. Leider sind alle Nitrate mehr oder weniger löslich in Wasser, und es war daher der gewöhnliche Weg der Analyse ganz abgeschnitten. Man griff daher zu andern Mitteln. Die roheste Analyse ließ früher nach der Heftigkeit des Verpuffens mit Kohle den Werth des vorliegenden Materials beurtheilen. Gay-Lussac verbesserte diese Methode wesentlich dadurch, daß er die Menge des entstandenen kohlensauren Kalis alkalimetrisch ermittelte.

In Schweden wurde die Reinheit des eingelieferten Salpeters an der mehr oder minder krystallinischen Struktur der geschmolzenen Masse erkannt, indem schon geringe Beimengungen von Chlormetallen dieselbe ganz opak zu machen vermögen.

Beiläufig sei noch das österreichische Verfahren erwähnt, wo man aus dem Grad der Temperatur, bis zu dem eine Auflösung von einem bestimmten Gewichte unreinen Salpeters in einem gleichfalls bekannten Volumen Wassers abgekühlt werden mußte, um Krystalle zu liefern, den Gehalt an reinem, salpetersaurem Kali berechnete.

Endlich brachte Riffault in Frankreich das Auswaschen des käuflichen Salpeters, mit einer gesättigten Auflösung von reinem Salpeter in Aufnahme. Diese letztere löst nämlich nur die Chlormetalle und schwefelsauren Salze auf, während sie das reine, salpetersaure Kali durchaus nicht aufnimmt. Verschiedene Umstände machten jedoch eine größere Genauigkeit, als bis auf 2 — 3%, illusorisch.

Walter Crum mißt das Stickoxydgas, welches sich aus dem Salpeter mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt. Er füllt zu diesem Ende eine graduirte Glocke mit Quecksilber, läßt die zu prüfende Substanz in geschmolzenen Stücken, oder als Auflösung über dasselbe treten, und fügt dazu eine bedeutende Menge concentrirter Schwefelsäure.

Vielleicht könnte man auch die Menge der Salpetersäure aus der Menge Kupfer bestimmen, die durch ihre Vermittlung von Salzsäure aufgelöst wird.

a. Maaßmethode von Gossart.

Gossart war der erste, der sich der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze als Basis seiner Operationen bediente.

Die zu Grunde liegende Gleichung ist folgende: $6 FeO + NO^5 = 3 Fe^2O^3 + NO^2$. Er bereitete eine ziemlich concentrirte Auflösung von Eisenvitriol, und titrirte dieselbe auf dem nachstehenden Wege. Es werden zuerst 10 Gr. reinen Salpeters zu 500 C.C. Flüssigkeit gelöst, und davon 25 C.C. abgemessen, die 0,500 Gr. Salpeter repräsentiren. Diese bringt man in einen Kolben, der schon 50 C.C. concentrirte Schwefelsäure enthält, und mischt sorgfältig durch Umschütteln. Aus der Burette wird jetzt die Eisenvitriollösung, und zwar so lange zugefügt, als noch eine Bräunung entsteht, die man durch Erwärmung zum Verschwinden bringt.

Nun fängt man ganz wie bei der Chlorometrie (§. 9, 6) an, mit rothem Blutlaugensalz zu untersuchen, ob schon ein Ueberschuß von Eisenoxydul sich durch die blaue Fällung von Ferridcyaneisen verräth. Erfolgt dies, selbst nach längerem Kochen der Flüssigkeit, so lies't man die verbrauchte Menge Eisenoxydullösung ab, und erhält so, bei einer zweiten Operation ganz bestimmt, die Verhältnisse, in denen man verdünnen muß, damit 0,500 Gr. salpetersaures Kali durch 50 C.C. der Eisenlösung reducirt werden.

Macht man nun ganz dieselbe Operation mit 10 Gr. des zu prüfenden Salpeters, so entspricht jeder Cubikcentimeter der verbrauchten Eisenoxydullösung 2% an reinem Salpeter*).

b. Maaßmethode von Pelouze.

Diese ausgezeichnete Methode bedarf einer näheren Auseinandersetzung. Die derselben zu Grunde liegende Formel ist dieselbe, wie sie oben angegeben, nämlich: $6FeO + NO^5 = 3Fe^2O^3 + NO^2$.

Nach obiger Formel wiegt man 6 Aeq. = 1,680 Gr. reinen Eisendraht und 1 Aeq. Salpeter = 1,012 Gr., wenn man diesen, oder 1 Aeq. Salpetersäure = 0,54 Gr.; wenn man jene in Procenten ermitteln will, ab, und regelt den Gehalt der Chamäleonlösung so, daß 100 C.C. derselben hinreichen, um jene 1,680 Gr. Eisen aus Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln. Läßt man nun obige Gewichte von Eisen und Salpeter auf einander einwirken, und vollendet die Oxydation durch die titrirte Chamäleonlösung, von der z. B. 10 C.C. nöthig sind, so enthält der vorliegende Salpeter 100 — 10 = 90% an reinem, salpetersaurem Kali.

Hätte man nur 0,540 Gr. irgend eines salpetersauren Salzes abge-

*) Rationeller wären die Verhältnisse, wenn man 1,012 Gr. (1 Aeq.) Salpeter zur Analyse abwöge, und auf ein Liter 83,40 Gr. (6 Aeq.) Eisenvitriol auflöste, wo dann 100 C.C. der Lösung genau durch 1,012 Gr. reinen Salpeters oxydirt würden.

wogen, und zum Eisenchlorür zugesetzt, so würde man vielleicht, z. B. 77,3 C.C. der Chamäleonlösung zur Vollendung der Oxydation bedurft haben; alsdann enthielte die vorliegende Substanz 100 — 77,3 = 22,7% Salpetersäure.

Gehen wir nun näher auf die Operation ein, so bedarf man vor Allem eines kleinen Kolbens von ungefähr 200 — 300 C.C. Inhalt, der mittelst eines guten, durchbohrten Korkes leicht und luftdicht verschlossen werden kann. Durch den Kork geht eine in eine freie Spitze ausgezogene Glasröhre.

Das Eisen wird als feiner Draht abgewogen, und in dem Kolben in starker Salzsäure unter lebhaftem Kochen aufgelöst, so daß durch die feine Spitze ein beständiger, starker Dampfstrom ausströmt. Unterdessen hat man die zu prüfende salpetersaure Verbindung entweder in größern, geschmolzenen Stücken abgewogen, oder als zehnfache Menge der oben angegebenen Zahlen in 100 C.C. Wasser gelöst, und davon 10 C.C. abgemessen. Sowie alles Eisen klar gelöst, der Raum über der Flüssigkeit also mit Wasserstoffgas, Wasser- und Salzsäuredampf erfüllt ist, lüftet man den Stopfen, und bringt die vorliegende Substanz rasch in den Kolben, den man sogleich wieder verschließt und weiter erhitzt. Es entwickelt sich unter starker Bräunung der Flüssigkeit viel Stickoxydgas, das an der Luft salpetrige Säure bildet. Die rothe Farbe dieses Gases ist jedoch wegen großer Verdünnung mit Wasserdampf nur dann zu bemerken, wenn man einen Glas-Cylinder über die Dampfröhre schiebt, in dem sich nun das Gas ansammelt, und besonders beim Beobachten der Länge nach sichtbar wird. Würde noch Luft, oder vielmehr der Sauerstoff derselben in dem Kolben sich vorfinden, so würde sich auch hier salpetrige Säure bilden, die, zum Theil wenigstens, von der Flüssigkeit absorbirt, den aufgenommenen Sauerstoff wieder auf das Eisenoxydul übertragen würde. Die Einwirkung der Salpetersäure erfolgt nur beim Kochen vollständig, bei verdünnten und kalten Flüssigkeiten durchaus nicht. Durch längeres Kochen klärt sich die Flüssigkeit mehr und mehr, bis sie endlich völlig rothbraun und durchsichtig geworden ist. Nun bringt man sie, ohne etwas zu verlieren, in einen größeren Kolben, verdünnt mit viel Wasser, und macht mit dieser Lösung die Marguerite'sche Eisenbestimmung.

Der Salpetersieder kann diese Methode sehr vortheilhaft zur Prüfung seiner Laugen, die salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia ꝛc. enthalten, auf ihren Gehalt an Salpetersäure gebrauchen, um danach die Zusätze von Chlorkalium u. s. w. zu berechnen.

In diesem Falle muß er die Multipla des Aequivalents der Salpetersäure, also z. B. 54 Gr. auf die angegebene Menge Eisen abwiegen. Wird dann die Oxydation durch a C.C. Chamäleonlösung beendigt, so enthält

seine Lauge $\frac{100 - a}{100}$ % Salpetersäure. Ist z. B. a = 15 C. C., so ist $\frac{100 - 15}{100}$ = 0,85 % Salpetersäure.

Soll er aber bei Anwendung der Probe auf rohen Salpeter nicht zu kurz kommen, so muß er sich überzeugt haben, daß das salpetersaure Kali desselben nur durch salpetersäurefreie Salze verunreinigt ist. Hätte er z. B. salpetersaures Natron beigemengt, so müßte er die Salpetersäure desselben nach der Methode von Pelouze auch auf salpetersaures Kali berechnen, während doch das salpetersaure Natron einen bedeutend niedrigeren Preis und außerdem ein bedeutend niedrigeres Atomgewicht hat. Er thut dann gut, nach der Riffault'schen Methode eine Vergleichungsanalyse zu machen. In der letzten Zeit ist die erwähnte Maaßanalyse, besonders viel zur Prüfung der zur Bereitung der Schießbaumwolle dienenden Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure in Anwendung gekommen.

§. 15.

6. Bestimmung des Chroms, vom Verfasser.

Sie schließt sich in ihrem Princip vollständig an das vorhergehende Verfahren an, und ich gestehe gern, daß die Entdeckung derselben aus einem reiflichen Nachdenken über das Princip der Salpetersäurebestimmung hervorgegangen ist.

Der Gebrauch der Chrompräparate in der Färberei ist hinreichend bekannt, die Verfälschung derselben nicht ungewöhnlich, das Grundmaterial, der Chromeisenstein, nicht allzu häufig und von sehr wechselnder Zusammensetzung, und so glaubte ich denn der Industrie und der Wissenschaft einen Dienst zu erweisen, indem ich an die Stelle der etwas complicirten und auch wohl ungenauen, bisher gebräuchlichen Gewichtsmethoden eine sehr einfache Maaßmethode zu setzen strebte.

Das bis jetzt gewöhnlichste Verfahren bestand darin, daß man entweder die Chromsäure durch essigsaures Blei als chromsaures Bleioxyd, oder das Chromoxyd durch Kochen mit Alkali fällte. Ersteres war etwas löslich in Wasser, letzteres war schwierig von dem eingemengten Alkali zu befreien.

Wohl oxydirt alles Chrom zu Chromsäure, indem er, wenn Chromoxyd vorliegt, Chlor in eine alkalische Lösung desselben leitet, eindampft und bis zur Zersetzung des eingemengten, chlorsauren Kalis erhitzt. Alsdann bringt er in dem Apparate von Will und Fresenius das erzeugte chromsaure Kali mit Oxalsäure und Schwefelsäure zusammen, und ermittelt nun

die weggegangene Kohlensäure ganz wie bei der Braunsteinbestimmung. Die Formel $2\,CrO^3 + 3\,C^2O^3 = Cr^2O^3 + 6\,CO^2$ ergiebt daraus die Menge des vorhandenen Chroms.

Meine Methode ist nun folgende. Ich muß auch alles Chrom in Chromsäure umgewandelt haben, und führe daher das Chromoxyd durch Schmelzen mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali in diese Oxydationsstufe über.

Diese Chromsäure wird nun auf das Allerleichteste und Rascheste durch ein Eisenoxydulsalz reducirt, und zwar nach der Formel:

$$6FeO + 2CrO^3 = 3Fe^2O^3 + Cr^2O^3.$$

Habe ich nun eine bekannte Menge Eisenoxydul als Eisen abgewogen, das jedenfalls überschüssig ist, und bestimme nun, nach Marguerite's Methode, den Rest von unoxydirtem Eisenoxydul, so giebt die Differenz des bekannten und bestimmten die Menge des durch die Chromsäure oxydirten Eisenoxyduls, und somit das in der vorliegenden Substanz enthaltene Chrom, Chromoxyd und Chromsäure.

Was nun die Titren und Gewichte betrifft, so muß man 1,680 Gr. Eisen (6 Aeq.), wie bei dem Salpeter, abwägen, und kann sich daher auch der dort gebrauchten Chamäleonlösung bedienen, von der 100 C.C. hinreichen, um die erwähnte Menge Eisen aus Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln. Wollte man in der zu prüfenden Substanz

das Chrom in Procenten wissen, so müßte man 0,560 Gr.
das Chromoxyd . . . . 0,800 Gr.
die Chromsäure . . . . 1,040 Gr.*)

abwiegen. Die Rechnung ist dann ganz dieselbe wie bei der Salpeterbestimmung. Wenn a die Zahl der Kubikcentimeter der Chamäleonlösung ist, so enthält die vorliegende Substanz (100—a) Procente Chrom, Chromoxyd, Chromsäure, je nach den Mengen derselben, welche abgewogen wurden.

Um nun etwas genauer auf die Ausführung der Operation einzugehen, so wiegt man zuerst 1,680 Gr. reines Eisen ab um es in einem geräumigen Kolben in 20 — 30 C.C. starker, reiner Salzsäure aufzulösen. Statt dessen kann man auch eine Lösung von Eisenvitriol abmessen oder abwägen, deren Gehalt an Eisen ein für allemal bekannt ist, und zwar gerade soviel, daß diese Menge auch 1,680 Gr. Eisen enthält**). Zu die-

*) Cr = 28, nach Gmelin.

**) Diese Lösung oxydirt sich nicht so leicht, als man glauben sollte, wenn sie hinreichend sauer ist, und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. So brauchten z. B. 25 C.C. der Eisenlösung, frisch bereitet, 25 C.C. der Chamäleonlösung. Nach 6 Wochen, wobei das Gefäß oftmals geöffnet worden war, bedurfte man zur Oxydation eines gleichen Volumens Eisenlösung noch immer 25 C.C. Chamäleonlösung. Dieselbe hatte sich jedoch ein wenig verschlechtert; denn nachdem man von neuem 25 C.C. der Eisenlösung abgemessen und durch Zink reducirt hatte, brauchte man 25,2 C.C. der Chamäleonlösung.

ser sauren und stark verdünnten Eisenlösung setzt man nun, wenn die Chromsäure eines Salzes rc. bestimmt werden soll, 1,040 Gr. desselben, nachdem man die etwa durch Salzsäure, resp. Schwefelsäure fällbaren Basen entfernt, und so eine klare Lösung von Chromsäure erhalten hat, hinzu. Es zeigt sich sogleich eine lebhaft grasgrüne Färbung, falls wirklich die Flüssigkeit stark sauer und das Eisenoxydul im Ueberschuß vorhanden war. Sonst fällt leicht das braune chromsaure Chromoxyd ($CrO^3 + Cr^2O^3$) nieder.

Die verschiedenen Arten des Chromoxyds und seine Salze werden vor Allem fein gepulvert und entwässert, um das Aufschäumen und Verspritzen bei der folgenden Operation zu vermeiden. Bei dem Chromeisenstein, der sehr verschiedenartig in seinen einzelnen Stücken zusammengesetzt sein kann, muß man eine mittlere Probe wie bei dem Chlorkalk nehmen, und um der schweren Zersetzbarkeit desselben willen äußerst fein pulvern. Alsdann bringt man in einem Tiegel von chemisch reinem Silber festes, möglichst wasserfreies Kalihydrat zum Schmelzen, und erhitzt es so lange, bis es ruhig und ölartig fließt. Nun mäßigt man die Flamme, und trägt die oben angegebene Menge = 0,800 Gr. Substanz ein. Ist dieselbe vollständig vom Kali benetzt, so fügt man kleine Stücke geschmolzenes chlorsaures Kali hinzu, und regelt nun sorgfältigst die Erhitzung, damit kein Uebersteigen stattfindet. Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff; zugleich färbt sich aber die Masse immer gelber, und endlich wird sie, nachdem alles chlorsaure Kali zersetzt ist, klar und durchsichtig, so daß der Boden des Tiegels mit Silberglanz durchscheint. Vor Verlusten muß man sich natürlich sorgfältig hüten.

Der Tiegel wird, nachdem er vollständig abgekühlt ist, in ein geräumiges Becherglas gesetzt, und mit heißem Wasser übergossen; alsdann sorgfältig herausgenommen und abgespritzt. Die Flüssigkeit muß etwas abkühlen, und wird nun mit Salz- oder Schwefelsäure so lange versetzt, bis sie orange erscheint, und also alles freie Alkali gesättigt ist. Eine Chlorentwickelung durch das Zusammentreffen von Chromsäure und Salzsäure, ist nicht zu fürchten, wenn die Temperatur nicht noch zu hoch war. Geringe, ungelöste, schwarze Flocken braucht man nicht zu berücksichtigen, es sind dies Spuren von metallischem Silber aus dem Tiegel.

Chromsaures Chromchlorid ($2CrO^3 + Cr\,Cl^3$) wird, in Glasröhren eingeschmolzen, abgewogen, und diese unter der Flüssigkeit zerbrochen. Es liefert mit Wasser zusammengebracht 3 Aeq. Chromsäure und 3 Aeq. Salzsäure. Man wird hier nicht leicht eine bestimmte Menge, z. B. 2 Aeq. Chrom = 0,560 Gr., abwiegen können; jeder Chemiker wird aber leicht die Rechnung finden, durch die man den Gehalt an Chrom in jeder beliebigen Menge jener Verbindung ermittelt.

Zu der, durch Zufügung der Chromsäure zur Eisenlösung erhaltenen, grünen Flüssigkeit, die außer Chromoxyd und Eisenoxyd noch Eisenoxydul enthält, fügt man nun aus einer Burette die Chamäleonlösung zu, bis sie nicht mehr reducirt wird, die Flüssigkeit also eine rothe Farbe annimmt. Aus der verbrauchten Menge Chamäleon berechnen sich, wie wir oben angegeben, die Procente an Chrom ꝛc. Man darf nicht etwa glauben, daß die grüne Farbe der Flüssigkeit die rothe des Chamäleons verdecke. Im Gegentheil, es scheint, als ob gerade der Contrast der Complementärfarbe die Beurtheilung noch erleichtere.

Um nicht zuviel Chamäleon zu verschwenden, habe ich oft, wenn mir der ungefähre Gehalt an Chromsäure oder Chromoxyd bekannt war, nur eine Kleinigkeit mehr, als das gerade erforderliche Eisen, abgewogen, und durch Decimallösungen von übermangansaurem Kali die Operation vollendet.

Beimengungen von nicht oxydirenden Stoffen können diese Analyse natürlich nicht beeinträchtigen. Von den andern hier in Betracht kommenden Stoffen kann:

a. Die Chlorsäure und Ueberchlorsäure durch Erhitzen zerstört werden.

b. Die Salpetersäure wirkt nicht in der Kälte und bei größerer Verdünnung auf Eisenoxydul ein.

c. Die salpetrige Säure, die beim Schmelzen des Chromoxydes mit Salpeter leicht entsteht, störte mich anfangs sehr. Sie oxydirt das Eisenoxydul, und dessen ungeachtet reducirt sie in saurer Lösung sogleich die Chromsäure. Endlich gelang es mir, dieselbe durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salmiak bis zur neutralen Reaction zu entfernen. Es bildet sich dann salpetrigsaures Ammoniak ($NO^3 + NH^4O$), das sich in neutralen Flüssigkeiten schon bei 50° C. in Stickstoff und Wasser zerlegt.

d. Mangansäure wird ebenfalls durch Kochen der alkalischen Lösung mit Salmiak zerstört; es scheidet sich Manganhyperoxyd ab, das man abfiltrirt.

e. Eisensäure, wenn sie sich, z. B. bei dem Schmelzen des Chromeisensteins mit Kali, bilden sollte, zerfällt schon beim Uebergießen mit heißem Wasser.

§. 16.

7. Bestimmung der arsenigen Säure und der Arsensäure.

Diese Bestimmung basirt sich auf die Formeln ($AsO^3 + 2O = AsO^5$) und $AsO^5 + 2SO^2 = AsO^3 + 2SO^3$, also auf die Oxydation der ar-

senigen Säure zu Arsensäure durch 2 Aeq. Sauerstoff, auf die Reduction der letzteren durch 2 Aeq. schwefliger Säure.

Es ist dies eine der neuesten Bestimmungen, und zuerst bei einer Untersuchung der arsenigsauren Salze von Pasteur angewendet. Der Erfinder benutzt eine titrirte Chlorlösung, deren Gehalt man am rationellsten auf die Art regelt, daß man 2 Aeq. = 8,8 Gr. Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure erwärmt, und das entwickelte Chlor = 2 Aeq. = 7,08 Gr. in einer schwachen Kalilösung auffängt, die alsdann bis zu einem Liter verdünnt wird. 100 C.C. derselben genügen, um 1 Aeq. arsenige Säure = 0,99 Gr. in Arsensäure zu verwandeln*).

Wiegt man also 0,99 Gr. der vorliegenden Substanz ab, löst sie in Wasser oder Salzsäure auf, und fügt so lange von der Chlorlösung zu, bis der zugesetzte Indigo entfärbt wird, so entsprechen die verbrauchten Kubikcentimeter den Procenten an enthaltener arseniger Säure.

Von den Verbindungen der Arsensäure wiegt man 1,15 Gr. ab, löst sie gleichfalls in Salzsäure, und reducirt sie durch Kochen mit schwefligsaurem Natron. Ist dadurch endlich alle schweflige Säure ausgetrieben, so erfolgt dieselbe Operation, wie bei der arsenigen Säure. Die verbrauchten Kubikcentimeter der Chlorlösung entsprechen den Procenten an Arsensäure.

Von den Verbindungen des Arsens mit Schwefel wird am besten das Atomgewicht des Arsens = 0,75 Gr. abgewogen, und diese Menge durch Schmelzen mit Salpeter in arsensaures Kali verwandelt. Dies wird mit schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt, und nun wie oben verfahren. Die verbrauchten Kubikcentimeter entsprechen den erhaltenen Procenten an Arsenik.

Statt der titrirten Chlorlösung kann man sich natürlich, und auch wohl zweckmäßiger einer Lösung von übermangansaurem Kali bedienen, welche man so titrirt, daß 100 C.C. derselben genau genügen, um 0,99 Gr. reiner arseniger Säure in Arsensäure zu verwandeln.

Statt dessen kann man ihren Gehalt auch mit 4 Aeq. Eisen regeln; 1,12 Gr. Eisen, in Salzsäure aufgelöst, müssen genau durch 100 C.C. der Chamäleonlösung in Eisenchlorid übergeführt werden.

§. 17.

C. Sulfhydrometrie und Zinnbestimmung.

Das Gemeinsame dieser beiden Bestimmungen ist das Oxydationsmittel, nämlich Jod, und die Erkennung des Ueberschusses desselben durch Stärkemehl.

*) As = 75, nach Gmelin.

§. 18.

8. Sulfhydrometrie und die sich anschließenden Bestimmungen.

In manchen Mineralwässern, den sogenannten Schwefelwässern finden sich mehr oder minder bedeutende Quantitäten von Schwefelwasserstoff und Schwefelmetallen. Durch den Sauerstoff der Luft bilden sich daraus auch schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze.

Der Schwefel der beiden ersten Substanzen wurde früher durch eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als Schwefelsilber gefällt und bestimmt. Diese Methode ist bei größerer Verdünnung unempfindlich, auch mehr oder weniger ungenau. Alle die oben erwähnten Verbindungen wirken aber reducirend, und es kommt nun zu ihrer Bestimmung nur auf die Wahl des Oxydationsmittels an.

Dupasquier wählte das Jod. Die Formeln, nach denen die Reaction erfolgt, sind folgende:

$$SH + J = JH + S$$
$$SM + J = JM + S$$
$$SM + SH + 2J = JM + JH + 2S$$
$$SO^2 + HO + J = JH + SO^3$$
$$S^2O^2 + 4HO + 4J = 4JH + 2SO^3.$$

Der Ueberschuß an Jod wird durch Stärkemehlkleister entdeckt, der sich damit, wie bekannt, intensiv blau färbt. Man versetzt denselben, um ihn haltbar zu machen, mit etwas Alkohol, oder bereitet ihn lieber jedesmal frisch. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist äußerst groß. Statt der Bürette bedient sich Dupasquier einer durchaus gleich weiten, Uförmig gebogenen Röhre, von der der eine Schenkel in eine dünne Ausgußöffnung ausgezogen ist. Die Graduation ist natürlich auf beiden Schenkeln von oben herunter aufgetragen. Man stellt zum Ablesen den Stand in beiden Schenkeln gleich, und verdoppelt, wie es sich von selbst versteht, die abgelesenen Kubikcentimeter. Der Apparat ist nur vielleicht in Hinsicht seiner leichteren Anfertigung der Bürette vorzuziehen. Man kann also auch hier dreist die Bürette anwenden. Als Reagenslösung dient die Lösung von einem Aequivalent Jod = 1,260 Gr. in 100 C.C. Alkohol. Dieses Volumen entspricht dann 0,170 Gr. oder 90,0 C.C. Schwefelwasserstoff; es correspondirt gleichfalls 0,160 Gr. Schwefel und 0,010 Gr. Wasserstoff*). Die Auflösung erfolgt am besten in der bei

*) Dupasquier löst 1,000 Gr. J in 100 C.C. auf; diese entsprechen 0,1349 Gr. SH, oder 71,4 C.C. desselben Gases, sowie 0,12698 Gr. S und 0,00792 Gr. H.

den Apparaten beschriebenen Flasche von 1 Deciliter Inhalt. Man bringt das Jod hinein, gießt Alkohol bis zur Marke zu, verschließt mit dem eingeriebenen Glasstopfen, und löst nun durch Schütteln in der Kälte. Man bereitet nur so wenig auf einmal, weil mit der Länge der Zeit die Einwirkung des Jods auf den Alkohol hervortreten würde. Vielleicht wäre eben darum eine Auflösung von Jod in Jodkalium zu empfehlen.

Die Operation ist nun, wenn nur Schwefelwasserstoff vorhanden ist, äußerst einfach. Haben wir z. B. ein Mineralwasser, so messen wir 1700 C.C. desselben ab; bei stärkerem Gehalt an Hydrothion vielleicht nur die Hälfte. Diese Flüssigkeit wird in einen geräumigen Kolben von 2000 — 2500 C.C. Inhalt gebracht, und mit etwas Stärkekleister versetzt. Man stellt dies Gefäß auf ein Blatt weißes Papier, und fügt nun unter beständigem Herumschwenken aus der Burette die Jodlösung hinzu. Es scheidet sich Schwefel als weiße Trübung aus, und endlich färbt sich die Flüssigkeit mit einem Male intensiv blau. Jeder bis dahin verbrauchte Kubikcentimeter der Jodlösung entspricht 0,0017 Gr. SH, oder 0,00001% der angewendeten Menge Mineralwasser = 1700 C.C. Jeder Kubikcentimeter der Jodlösung entspricht ferner 0,9 C.C. Schwefelwasserstoffgas (s. o.)

Die Operation muß natürlich in der Kälte geschehen, nicht allein wegen der Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs, sondern auch weil in der Wärme sich die blaue Verbindung, die Jodstärke, nicht bildet.

Je nachdem aber bloß reiner Schwefelwasserstoff, oder Schwefelmetalle, oder Gemenge derselben mit ihren Oxydationsproducten zu untersuchen sind, treten einige Modificationen zu der erwähnten Methode hinzu.

Was die einfachen Schwefelmetalle, besonders der Alkalien, betrifft, so werden sie ganz so bestimmt wie der Schwefelwasserstoff; sind sie in fester Form vorhanden, so wiegt man am besten das jedesmalige Atomgewicht der Verbindung ab, weil dann die verbrauchten Kubikcentimeter der Aequivalentlösung des Jods den Procenten an reinem Schwefelmetall entsprechen.

Wiegt man das Aequivalentgewicht des Schwefels (0,160 Gr.) ab, so geben die Kubikcentimeter den Schwefelgehalt in Procenten. Von Lösungen dieser einfachen Schwefelmetalle, wiegt man, je nach dem ungefähren Gehalt, Multipla des Aequivalentes des vorliegenden Schwefelmetalls oder des Schwefels ab.

Ein Ueberschuß von beigemengtem Alkali muß mit Essigsäure neutralisirt werden, indem es sonst unter Bildung von Jodmetallen und jodsauren Salzen das Jod binden würde.

Gemenge von Schwefelmetallen mit Schwefelwasserstoff, oder Hydrothion-Schwefelmetalle, werden zuerst zusammen sulfhydrometrisch ana-

lysirt. Man berechnet auf Procente an Schwefel. Alsdann schüttelt man die Lösung einer gleichen Menge Substanz mit fein vertheiltem metallischen Silber. Dies absorbirt den Schwefelwasserstoff, läßt aber die Schwefelmetalle unzersetzt. Eine neue Bestimmung in der abfiltrirten Flüssigkeit mittelst der vorliegenden Methode, giebt nun den Schwefel in Procenten, der an das Alkalimetall gebunden ist. Die Differenz beider Schwefelbestimmungen giebt den Schwefel, der mit Wasserstoff zu Hydrothion verbunden war. Höhere Schwefelungsstufen der Metalle, z. B. KaS^5, ergeben auf diese Methode nur 1 Aeq. Schwefel, indem 4 Aeq. Schwefel frei werden, ohne daß Jod gebunden wird.

Vollständig verdorbenes Mineralwasser kann entweder schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze enthalten. Eine vorhergehende qualitative Untersuchung wird darthun, ob man die verbrauchten Mengen Jod auf schweflige oder auf unterschweflige Säure zu berechnen habe. Gemenge dieser beiden Säuren möchten auf dem vorliegenden Wege schwierig zu trennen sein. 1,260 Gr. Jod entsprechen 0,320 Gr. schwefliger und 0,120 Gr. unterschwefliger Säure.

Von festen Salzen wiegt man wiederum die Aequivalente derselben, oder die Aequivalente der schwefligen oder unterschwefligen Säure ab*). Die verbrauchten Kubikcentimeter der Jodlösung entsprechen dann entweder den Procenten an reinem Salz, oder an schwefliger oder unterschwefliger Säure. Von Mineralwassern werden bei Gehalt an SO^2 320 C.C., bei einem Gehalt an S^2O^2 aber 120 C.C. abgemessen; jeder verbrauchte Kubikcentimeter Jodlösung entspricht dann 0,001% SO^2 oder S^2O^2.

Noch nicht ganz zersetztes Schwefelwasser enthält neben Hydrothion und Schwefelmetallen noch schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze.

Es bedarf dann einer dreimaligen sulfhydrometrischen Bestimmung, nämlich:

a. Des ganzen Gemenges. Man nimmt das Aeq. des Schwefels, z. B. 1600 C.C., und berechnet auf den Schwefel, welchen der Schwefelwasserstoff ꝛc. enthält.

b. Man schüttelt eine gleiche Menge mit metallischem Silber, welches das Hydrothiongas absorbirt; die Sulfhydrometrie ergiebt in dem Filtrat den Schwefelgehalt der Schwefelmetalle und der schwefligsauren Salze.

c. Ein gleiches Volumen wird mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak versetzt; dies fällt die Schwefelmetalle und den Schwefelwasserstoff; im Filtrat ergiebt die Sulfhydrometrie den Gehalt der vorhandenen schwefligen Säure an Schwefel.

---

*) Bei den unterschwefligsauren Salzen muß natürlich nur 1/4 Aeq. abgewogen werden nach der Formel $S^2O^2 + 4HO + 4J = 4JH + 2SO^3$ (s. oben).

a — b = dem Schwefelgehalt des Schwefelwasserstoffs.
b — c = » » der Schwefelmetalle.
c = » » der schwefligen Säure.

Schweflige Säure für sich wird auch durch eine Chamäleonlösung bestimmt. Man säuert die ziemlich verdünnte Lösung derselben mit Salzsäure etwas an, und fügt so lange die Chamäleonlösung hinzu, bis die rothe Farbe sich erhält. Die Formel der Zersetzung ist $5SO^2 + Mn^2O^7 = 5SO^3 + 2MnO$.

Wollen wir dazu die zur Eisenbestimmung titrirte Chamäleonlösung anwenden, so müssen wir 5 Aeq. schweflige Säure (32) = 1,600 Gr. von festen Salzen derselben abwiegen. Die gebrauchten Kubikcentimeter entsprechen dann den Procenten an schwefliger Säure. Von einer Auflösung derselben würde man 160 C.C. abmessen; jeder der verbrauchten Cubikcentimeter entspräche dann 0,01% an schwefliger Säure.

Henry hat in der letzten Zeit auch die zahlreichen neuen Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff auf dem Wege der Maaßmethoden analysirt, indem er bestimmte, wieviel Sauerstoff sie noch beburften, um zu Schwefelsäure zu werden. Als Reagensflüssigkeit wendet er eine titrirte Chlorlösung an. Der Geruch nach Chlor verkündet die Vollendung der Reaction.

§. 19.

9. Zinnbestimmung nach Gaultier de Claubry.

Diese Bestimmung beruht auf der Existenz von zwei Oxydationsstufen des Zinns, nämlich dem Zinnoxydul und Zinnoxyd; auf der Fähigkeit des Zinnoxyds, durch Eisen zu Zinnoxydul reducirt zu werden, und auf der Oxydation des Zinnoxyduls durch Jod zu Zinnoxyd. Da kein Eisenjodid zu existiren scheint, ja das Eisenjodür an der Luft unter Eisenoxydbildung Jod entweichen läßt, so braucht man keine Absorbtion desselben durch die große Menge überschüssiges Eisenchlorür zu fürchten. Wollte man aber, wie Pelouze vorgeschlagen, die Oxydation des Zinnoxyduls durch eine titrirte Chlorkalklösung vornehmen, und die vollendete Operation durch die Entfärbung des Indigo's erkennen, so sähe man eben kein Mittel, das so leicht entstehende Zinnoxyd zu reduciren. Die Normallösung ist dieselbe wie bei der Sulfhydrometrie, nämlich 1,260 Gr. Jod auf 100 C.C. Alkohol von 95%*). Diese reichen hin, um 0,590 Gr.

---

*) Nach Gaultier de Claubry 1,000 Gr. Jod auf dasselbe Volumen Alkohol.

Zinn (= 1 Aeq.) aus Zinnoxydul in Zinnoxyd zu verwandeln. Werden nun zur Analyse 0,590 Gr. der zu prüfenden Substanz abgewogen, so entsprechen die Kubikcentimeter der Jodlösung den Procenten an Zinn. Größere Genauigkeit kann man durch Decimallösungen erreichen.

Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, daß man zu der stark salzsauren Zinnoxydullösung so lange Jod hinzusetzt, bis die braune Farbe des freien Jods, oder die Bläuung von zugesetztem Stärkekleister den Beweis liefert, daß schon freies Jod vorhanden ist. Nach den verschiedenen Verbindungen aber, in denen das Zinn vorkommt, treten einige Veränderungen in den Specialitäten der Operation ein.

a. Die Zinn haltende Substanz ist in Salzsäure löslich. Die salzsaure Lösung wird dann ganz einfach mit Eisen (kleinen Nägeln, Klaviersaitendraht) gekocht, und dadurch zu Zinnchlorür reducirt. Zinnchlorür, welches Zinnchlorid enthält, kann sogar durch eine Analyse vor und nach der Reduction mit Eisen, ähnlich den Eisenerzen (s. oben), auf seinen Gehalt an Zinnoxydul und Zinnoxyd geprüft werden.

b. Alle in Salzsäure unlöslichen Zinnverbindungen werden mit Königswasser gekocht, dem viel Salzsäure zugesetzt ist, und nun durch Eisen in der Siedhitze reducirt. Selbst das durch Salpetersäure erhaltene, unlösliche Zinnoxyd löst sich bei längerer Digestion mit starker Salzsäure und viel Eisen.

c. Legirungen werden, wenn es möglich ist, mit Salzsäure, sonst mit Königswasser aufgelöst, und wie ad b behandelt. Statt durch Eisen könnte man auch durch Zink reduciren; es fällt aber leicht das Zinn metallisch, welches nur schwierig sich wieder in Salzsäure löst. Arsenik, Antimon, Kupfer, Blei, Quecksilber werden durch das Eisen zu Metall reducirt; Kupferchlorür erfordert freilich viel Eisen und längeres Kochen. Sollten den Zinnsalzen reducirende Substanzen, wie arsenige Säure, phosphorige Säure, schweflige Säure ꝛc. beigemengt sein, so thut man wohl dieselben mit Chlor oder Salpetersäure zu oxydiren. Durch Eisen wird dann wieder Zinnoxydul gebildet, das Arsenik metallisch niedergeschlagen, die andern Substanzen aber nicht wieder reducirt.

§. 20.

D. Rohrzucker- und Stärkebestimmung.

Diese fast zusammen fallenden Bestimmungen zeichnen sich dadurch unvortheilhaft aus, daß es nicht gut thunlich ist, die Titren und Gewichte nach den Aequivalenten zu regeln, indem der Vorgang der dabei stattfindenden Reactionen noch nicht vollständig erklärt ist.

10. Rohrzuckerbestimmung.

Bekanntlich giebt es in der Natur mehrere verschiedene Zuckerarten. Die wesentlichsten für den Handel sind der Rohrzucker und der Traubenzucker. Ersterer, unser krystallisirter Hutzucker, steht wegen seiner Form und seiner Süßigkeit bedeutend höher im Preise als der Traubenzucker, und wird daher oft mit ihm verfälscht. Außerdem geht der Rohrzucker leicht in den Traubenzucker über, und es ist daher von Wichtigkeit, beide Zuckerarten mit Schärfe und Leichtigkeit bestimmen zu können. Da sie aber keine gut wägbare, unlösliche Verbindung bilden, so machen sich andere Methoden nöthig.

Die Bestimmung mittelst des Circularpolarisationsapparates von Biot ist zwar sehr sinnreich, einfach und genau, liegt aber zu fern von unserm Gegenstande, um sie hier ausführlicher zu erwähnen.

a. Die Methode von Peligot schließt sich, wie ich schon oben (§. 2) erwähnt, streng an die Gruppe der Sättigungsanalysen an.

Sie basirt sich hauptsächlich auf die Eigenthümlichkeit des Rohrzuckers und Traubenzuckers, sich mit den Alkalien ohne Veränderung ihrer alkalischen Eigenschaften zu verbinden. Die Rohrzuckeralkalien verändern sich durchaus nicht beim Erwärmen; die Traubenzuckeralkalien dagegen bilden unter Zersetzung des Traubenzuckers und Braunfärbung vollkommen neutrale Verbindungen.

Peligot wählt als Alkali den Kalk. Reines Wasser löst nur 0,1% seines Gewichts von demselben auf. Zuckerwasser dagegen bei weitem mehr, und zwar proportionell dem Gehalte an Zucker. Nach der Formel für die Rohrzuckerverbindung, $2\,C^{12}H^{11}O^{11} + 3\,CaO$, lösen 171 Theile Zucker 84 Theile Kalk.

Man könnte nun zwar bei dem Abwiegen der Proben sich streng an diese Aequivalentzahlen halten; indessen möchte das hier gerade einige Inconvenienzen herbeiführen, indem obige Formel noch nicht ganz zweifelfrei dasteht.

Man wiegt daher 10 Grm. reinen, feingepulverten, bei 100° getrockneten Kandiszucker ab, und verreibt ihn mit ungefähr eben soviel durchgesiebtem, zerfallenem Kalkhydrate und wenig Wasser. Die Masse wird dann auf ein Filtrum gebracht, und das Filtrat, um allen Zucker wo möglich vollständig mit Kalk zu sättigen, nochmals darauf gegeben. Durch Nachwaschen mit reinem Wasser bringt man das Volumen der Flüssigkeit auf 100 C.C.

Nun werden davon 10 C.C. abgemessen, mit 200 — 300 C.C. Wasser verdünnt, und mit etwas Lackmus blau gefärbt. Außerdem hat man eine verdünnte Schwefelsäure bereitet, indem man ungefähr 42 Gr.

Schwefelsäurehydrat zu einem Liter Wasser auflöste. Mit dieser Säure prüft man jene 10 C.C. der Zuckerkalklösung, und titrirt nach dieser Probe die Normalsäure so, daß 10,4 C.C. derselben 10 C.C. der Normalzuckerkalklösung = 1 Gr. Rohrzucker entsprechen*). Hätte man also z. B. 5,6 C.C. der verdünnten Säure gebraucht, so werden 560 C.C. derselben zu 1040 C.C., oder 538,4 C.C. zu 1000 C.C. verdünnt.

Rohrzucker, der keine wesentliche Menge von Traubenzucker enthält, neben dem Rohrzucker also nur Feuchtigkeit und Farbstoffe, wird ganz auf dieselbe Weise behandelt. Die gebrauchten Zehntel-Kubikcentimeter der Normalsäurelösung geben dann nach Abzug der 0,4 C.C. (s. die Anmerkung) direct die Procente an enthaltenem Rohrzucker. Ist dagegen viel Traubenzucker beigemengt, so muß man auf die Zersetzung seiner Kalkverbindung durch Kochen zurückkommen. Die alkalimetrische Prüfung vor dem Kochen giebt die Procente an Rohrzucker und Traubenzucker; die Resultate nach dem Kochen beziehen sich bloß auf den Rohrzucker.

Da die Farbe der Flüssigkeit dabei sehr dunkel wird, so muß man sehr viel Lackmus zusetzen. Sie nimmt dadurch eine grünbraune Färbung an, die sich aber, so wie das Blau des Lackmus in Zwiebelroth übergeht, augenblicklich aufhellt. Zuckersäfte werden in Multiplen von 10 C.C., die ihrem ungefähren Gehalte an Zucker entsprechen, abgemessen und ganz wie fester Zucker behandelt. Die Anzahl der Zehntel-Kubikcentimeter Normalsäure, dividirt durch die Multiplicationszahl, giebt die Procente an Zucker.

b. Bedeutend einfacher und genauer ist das Verfahren von Barreswill. Es basirt sich dasselbe auf die Reduction des Kupferoxyds in alkalischen Lösungen zu Kupferoxydul durch Traubenzucker, auf der vollständigen Unwirksamkeit des Rohrzuckers in dieser Beziehung, und auf die leichte Umwandlung des letztern in Traubenzucker durch Kochen mit etwas verdünnter Schwefelsäure.

Zuerst muß man sich eine klare alkalische Lösung von Kupferoxyd verschaffen. Dies geschieht mit Hülfe der Weinsäure, die durch Bildung von Doppelsalzen die Fällung des Kupferoxyds verhindert. Zu diesem Ende macht man eine kochende Lösung von 20 Gr. trocknem kohlensauren Natron (54 Gr. krystallisirtem Salz) in 200 C.C. Wasser, und fügt dazu 50 Gr. Weinstein und 40 Gr. Kalihydrat. Ebenso löst man 30 Gr. Kupfervitriol in 100 C.C. Wasser, mischt alsdann beide Lösun-

---

*) Davon kommen 10 C.C. auf den durch den Zucker, 0,4 C.C. auf den in den 10 C.C. Wasser gelösten Kalk; diese letztere Menge bleibt immer constant, und daher muß man von der gebrauchten Menge Normalschwefelsäure immer 0,4 C.C. abziehen.

gen zusammen, und filtrirt von dem etwa Ungelösten ab. Es wird dann bis zu einem halben Liter aufgefüllt.

So erhält man eine schön dunkelblaue Flüssigkeit, die, im Dunkeln aufgehoben, sich ziemlich lange ohne Zersetzung hält. Durch Kochen erleidet sie keinerlei Veränderung.

Nun werden andererseits 10 Gr. reiner Kandiszucker in etwas Wasser gelöst, und durch Kochen mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure in kurzer Zeit in Traubenzucker übergeführt.

Diese Lösung wird bis auf $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt; jeder Kubikcentimeter derselben entspricht daher 0,020 Gr. Rohrzucker.

Ebenso werden 10 Gr. des zu prüfenden Zuckers einmal direct, das andere Mal nach der Umwandlung durch Schwefelsäure zu $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst.

Mit einer Pipette mißt man genau 50 C.C. der Kupferlösung ab, und bringt sie in eine hinreichend geräumige Porcellanschale. Ein Zusatz von starker Kalilauge ist zweckmäßig, weil dieselbe die Fällung des Kupferoxyduls beschleunigt. Es ist nicht rathsam, etwa in einen Kolben zu entleeren, da der starke, entstehende Niederschlag, und das darauf folgende, heftige Stoßen der Flüssigkeit, das nun nöthige Kochen unmöglich machen würde. Während nun mit einer leicht zu entfernenden Spirituslampe erwärmt wird, füllt man die Burette mit der Normalzuckerlösung, und so wie das Kochen beginnt, fängt man an von jener Flüssigkeit behutsam zuzusetzen. Die Kupferlösung trübt sich, und es scheidet sich anfangs braunes, dann immer heller roth werdendes Kupferoxydul aus, während die Flüssigkeit immer heller blau wird. Kann man die Blaufärbung nicht mehr recht deutlich erkennen, so wartet man einen Augenblick mit dem Zusatze, entfernt die Lampe, und nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, beobachtet man, ob die Flüssigkeit noch blau gefärbt erscheint. Es wird zweckmäßig sein, zu diesem Ende auch die Wände der Schale durch Reiben mit einem Glasstabe an einer Stelle von dem geringen Niederschlage von Kupferoxydul zu befreien, da dann das weiße, durchscheinende Porcellan den Contrast schärfer hervorhebt. Hat man so nur noch eine schwache bläuliche Färbung entdeckt, so muß man nun vorsichtiger zu Werke gehen, und nur je zwei Tropfen der Zuckerlösung auf einmal zusetzen. Ist die Flüssigkeit noch hinreichend warm, so werden sich bald gelbe Wolken von Kupferoxydulhydrat an der Oberfläche der Flüssigkeit bilden, die durch ein kurzes Aufkochen, indem sie ihr Hydratwasser verlieren, sich roth färben und zu Boden setzen. So fährt man mit Absetzenlassen, Zufügen von Zuckerlösung und Aufkochen fort, bis sich endlich kein Kupferoxydulhydrat mehr bildet, und die Flüssigkeit völlig entfärbt ist.

Die verbrauchten Volumina (z. B. 20 C.C.) geben an, wieviel Rohr-

zucker (hier 0,400 Gr.), in Traubenzucker umgewandelt, nöthig sind, um 50 C.C. der Kupferlösung zu reduciren. Macht man nun dieselbe Operation mit der zweiten Lösung *), und braucht z. B. 100 C.C. derselben, so enthalten diese gerade so viel Traubenzucker, als 0,400 Gr. Rohrzucker entsprechen. 500 C.C. = 10 Gr. Zucker enthalten daher 2,000 Gr. Rohrzucker in Traubenzucker umgewandelt, = 2,105 Gr. Traubenzucker, = 21,05% **). Giebt dieselbe Operation, mit der dritten Lösung ***) vorgenommen, z. B. 30 C.C. Zuckerlösung auf 50 C.C. Kupferlösung, so enthalten diese wiederum 0,400 Gr. Rohrzucker in Traubenzucker verwandelt; in den ganzen 500 C.C. oder 10 Gr. sind daher

6,666 Gr. enthalten
davon ab 2,000 Gr. (s. oben)
so bleiben 4,666 Gr. oder 46,66% Rohrzucker

Der fragliche Rohrzucker besteht daher aus

46,66% Rohrzucker.
21,05% Traubenzucker
32,29% Unreinigkeiten.
100,000.

Es versteht sich von selbst, daß andere Substanzen, die auch das Kupfer für sich oder nach Behandlung mit Schwefelsäure reduciren, wie Milchzucker, Dextrin rc., nicht beigemengt sein dürfen, da man sie resp. für Traubenzucker oder Rohrzucker halten würde.

§ 21.

11. Stärkebestimmung.

Diese Bestimmung schließt sich auf das engste an die Barreswill'sche Methode der Zuckerbestimmung an.

Kroker's Versuche haben gezeigt, daß es nicht unmöglich ist, das Stärkemehl quantitativ genau in Traubenzucker überzuführen. Er selbst bestimmt dann den Traubenzucker, in dem Apparat von Will und Fresenius, aus der bei der Gährung entweichenden Menge Kohlensäure. Dies Verfahren mag genau sein, ist aber auf jeden Fall sehr zeitraubend.

Ich schlage daher vor, lieber nach der Barreswill'schen Methode den Traubenzucker zu bestimmen. Vielleicht wäre auch eine Bestimmung auf die Art möglich, daß man ein gemessenes Volumen der Stärkezucker-

*) 10 Gr. des zu prüfenden Zuckers zu 500 C.C. aufgelöst.

**) Rohrzucker = $C^{12}H^{11}O^{11}$, Traubenzucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$.

***) 10 Gr. des zu prüfenden Zuckers, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann zu 500 C.C. verdünnt.

lösung zu einer bestimmten Menge Alkali zusetzte, und nach dem Kochen alkalimetrisch bestimmte, wieviel Kali nicht durch die Zersetzungsproducte des Stärkezuckers gesättigt worden wäre. Natürlich müßte man die Mengen der zur Umwandlung der Stärke gebrauchten Schwefelsäure in Rechnung ziehen.

§. 22.

Dritte Gruppe. Fällungsanalysen.

Die Vollendung der Reaction wird hier dadurch erkannt, daß durch neuen Zusatz des Reagens keine Fällung des zu bestimmenden Körpers mehr erfolgt.

A. Fällung durch Schwefelnatrium.
   1. Kupferbestimmung nach Pelouze.
   2. Bleibestimmung nach Domonte*).

B. Fällung durch Chlornatrium.
   3. Silberbestimmung nach Gay-Lussac.

§. 23.

1. Kupferbestimmung.

Das Kupfer kommt ziemlich häufig auf der Erde vor; es dient, theils für sich, theils als Legirung mit andern Metallen, zu den mannigfachsten Zwecken; ich erinnere nur an die Kupfermünzen und an die Anwendungen des Messings und der Bronze.

Seine genaue Bestimmung war daher wesentlich.

Die Kupfermünzen werden entweder aus reinem Kupfer geprägt, oder sie erhalten, um ihnen eine etwas größere Härte, Klang rc. zu geben, einen Zusatz von etwas Zinn oder Zink. Bisher wurden sie meistens auf dem Probirstein geprüft, und man achtete dabei wenig darauf, daß eine geringe Veränderung des Verhältnisses zwischen Zinn und Zink im Zusatz den Schluß auf den Kupfergehalt sehr unsicher machte, da wenigstens beim Zinn kein erheblicher Vortheil aus einer Verfälschung des Kupfers damit gezogen werden konnte. Bei der Anwendung mancher Legirungen stellte sich jedoch das Verhältniß ganz anders. Bei dem Guß von Kanonenröhren z. B. war nämlich meist ein streng bestimmtes Verhältniß bekannt, das eingehalten werden sollte, um dem Metall alle die nöthigen

*) Die Bleibestimmung nach Marguerite gehört eigentlich zu den Oxydationsanalysen; sie wird aber zugleich mit der von Domonte erwähnt werden.

Eigenschaften zu ertheilen. (?) Hätte man nun absolut reine Metalle zur Zusammensetzung der Legirung verwenden können, wäre keine Veränderung des Verhältnisses durch Abbrand ꝛc. während des Schmelzens eingetreten, so würde eine einfache Synthese zur Erreichung des vorgestellten Zweckes hingereicht haben.

Statt dessen mußte man aber meist schon gebrauchtes Metall einschmelzen, auch während der Operation selbst in den Stand gesetzt sein, jeden Augenblick genommene Proben zu analysiren, und daher drängte sich bald das Bedürfniß einer raschen und genauen Bestimmung des Kupfers in den Vordergrund. Die gewöhnliche Gewichtsmethode der kochenden Fällung des Kupferoxyds mit Kalilauge, des Auswaschens, Glühens und Wägens konnte nicht genügen, nnd man sah sich bald auf die Maaßanalysen hingetrieben.

a. Kupferbestimmung nach Jaquelain.

Zu erwähnen ist noch ein eigenthümliches Verfahren, das Jaquelain in der neueren Zeit angegeben hat. Die Kupfersalze haben alle eine grüne oder blaue Färbung. Die Intensität der letzteren steigt aber bedeutend durch eine Uebersättigung mit Ammoniak, und zwar genau im Verhältniß der gelösten Menge Kupferoxyd. Die andern Metalle, außer Nickel, zeigen diese Farbe nicht.

Jaquelain hat dies benutzt, indem er sich zuerst eine Normallösung von 0,500 Gr. reinem Kupfer in Salpetersäure bereitete, die er mit Ammoniak übersättigte, und bis zu einem Liter verdünnte. Davon mißt er 5 C.C. ab, und bringt sie in ein Glasrohr, das er nachher durch Zuschmelzen hermetisch verschließt. Jene 5 C.C. enthalten 0,0025 Gr. reines Kupfer. Außerdem wiegt er 2,000 Gr. der zu untersuchenden Legirung ab, behandelt sie gleichfalls mit Salpetersäure und Ammoniak, und füllt bis zu 100, 150, 200 C.C. auf. Er hat nun noch ein in Kubikcentimeter getheiltes Rohr, das genau so weit ist, als das erste; in dieses bringt er 5 C.C. von der Lösung der Legirung. Er stellt dasselbe neben das erste Proberohr vor ein Blatt weißes Papier, und verdünnt nun mit reinem Wasser, bis die Flüssigkeit in beiden Röhren genau dieselbe Nüance zeigt. Um diesen Punkt genauer bestimmen zu können, wird durch ein blau gefärbtes Glas beobachtet. Gesetzt nun, man habe hierzu die 5 C.C. bis auf 30 C.C. auffüllen müssen, so enthalten je 5 C.C. dieser verdünnten Lösung auch 0,0025 Gr. reines Kupfer, wie die 5 C.C. in dem zugeschmolzenen Proberohr (s. oben); die 30 C.C. daher, oder die 5 C.C. der Lösung der Legirung 0,0150 Gr. Kupfer; die 200 C.C. der letzteren Lösung, oder die 2,000 Gr. Legirung, daher 0,600 Kupfer.

Die Legirung enthält also 30% Kupfer.

b. Methode von Pelouze. 1. Reduction durch Traubenzucker.

Pelouze versuchte früher, die Analyse mittelst der Reduction durch Traubenzucker (s. §. 20, 2) durchzuführen. Er löste zu diesem Ende 1 Gr. reines Kupfer in Salpetersäure auf, setzte Weinsteinsäure zu, und übersättigte mit starker Kalilauge. Nun fügte er eine passend starke Traubenzuckerlösung zu, und beendete die Reaction ganz, wie oben angegeben. Verdünnte man nun nach diesen Daten die gebrauchten Volumina Zuckerlösung bis zu 100 Voluminibus, und machte mit dieser Normallösung dieselbe Analyse mit 1 Gr. der zu untersuchenden Legirung, so gaben die verbrauchten Volumina direct die Procente. Leider war diese Methode nicht sehr genau. Pelouze will aber eine größere Exactität durch Anwendung von Zinnchlorür, als reducirende Substanz, erreicht haben. Vielleicht dürfte die arsenige Säure dem Zwecke am besten entsprechen.

2. Fällung mit Schwefelnatrium.

Das Princip dieser Methode, bei der er zuletzt stehen blieb, ist nun folgendes:

Aus einer ammoniakalischen Kupferlösnng wird das Kupfer vor den meisten andern Metallen, wie Blei, Zinn, Zink, Kadmium, Eisen, Antimon und Arsenik, durch eine Lösung von Schwefelnatrium gefällt; zugleich zeigt die vollständige Entfärbung der Flüssigkeit die Beendigung der Fällung des Kupfers an.

In der Kälte ist der Niederschlag einfach Schwefelkupfer (CuS), und es fallen kleine Mengen anderer Metalle, besonders Blei, damit nieder; der Niederschlag setzt sich schlecht zu Boden, und oxydirt sich äußerst leicht an der Luft zu schwefelsaurem Kupferoxyd.

Bei einer Wärme von 65°—85° C. bildet sich jedoch die Verbindung $5CuS + CuO$, indem selbst das kalt gefällte Schwefelkupfer, mit überschüssiger Kupferlösung so weit erwärmt, noch so viel Kupferoxyd aufnimmt, bis obige Verbindung gebildet ist. Sie oxydirt sich bei weitem schwerer, und setzt sich sehr leicht zu Boden; auch fällt nicht die geringste Spur fremdes Metall mit ihr nieder, so lange noch irgend etwas Kupfer gelöst ist. Das überschüssige Ammoniak, das durch seine Verflüchtigung viel Wärme bindet, macht es möglich, die angegebene Temperatur längere Zeit einzubehalten. Steigt die Temperatur noch weiter, was höchstens bei sehr langem Kochen eintreten kann, so absorbirt das basische Schwefelkupfer noch mehr Kupferoxyd; zugleich aber bildet sich soviel Kupferoxydul, daß seine farblose Lösung in dem überschüssigen Ammoniak an der Luft durch Oxydation sich augenblicklich blau färbt.

Der bei der Bildung des Kupferoxyduls ausgetretene Sauerstoff des Kupferoxyds bildet unterschweflige Säure mit dem Schwefel des Schwefelkupfers. Man sieht also leicht ein, wie wichtig es ist, die Temperatur von 70° — 80° C. wo möglich einzuhalten. Es wird sich aber nach obiger Angabe dazu nicht einmal ein stetiges Beobachten mit dem Thermometer nöthig machen, wenn man nur nach längerem Erwärmen immer wieder etwas Ammoniakflüssigkeit nachfließen läßt. Die ammoniakalische Kupferlösung wird nur durch Schwefelwasserstoff und Schwefelmetalle, nicht durch kohlensaure Alkalien, schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze gefällt.

Das nöthige Schwefelnatrium wird am einfachsten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine starke Lösung von kaustischem Natron bereitet. Den dazu nöthigen Schwefelwasserstoff erhalten wir in Deutschland gewöhnlich aus Schwefeleisen; es ist jedoch nicht zu leugnen, daß, wenn man größere Mengen dieses Gases bedarf, die Anwendung des so äußerst billig in Fabriken darzustellenden Schwefelbariums sehr zum empfehlen ist, zumal da das gewonnene Chlorbarium die Kosten fast ganz deckt. In Frankreich kostet das Kilogramm Schwefelbarium ungefähr 20 Pfennige. Nachdem der Gasstrom einige Zeit angedauert, findet man in dem Gefäße eine reiche Krystallisation von Schwefelnatrium, von der nur ein kleiner Theil etwas gelb gefärbt ist. Da aber der Punkt des Aufhörens mit dem Zuleiten von Schwefelwasserstoff etwas schwierig zu treffen sein möchte, sättigt man lieber nur die Hälfte der anzuwendenden Natronlauge völlig mit Schwefelwasserstoff, und fügt dann die zurückbehaltene Hälfte des Alkalis zu, worauf die Krystallisation erfolgt.

$$NaO + (NaS + SH) = 2\,NaS + HO.$$

Es bildet sich zuerst Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, das durch Natron wieder in Schwefelnatrium zurückgeführt wird. Durch Ablaufenlassen auf einem Trichter und durch Waschen mit wenig kaltem Wasser werden die Krystalle gereinigt, und alsdann zwischen Papier getrocknet.

Die Formel, nach der das Schwefelnatrium auf die ammoniakalische Kupferoxydauflösung bei 85° C. einwirkt, ist:

$$6\,CuO + 5\,SNa = 5\,CuS + CuO + 5\,NaO.$$

Man müßte also, wenn man rationelle Gewichte und Gehalte anwenden wollte, 1,92 Gr. (= 6 Aeq.) Kupfer abwiegen, und 60,10 Gr. = (5 Aeq.) krystallisirtes Schwefelnatrium zu einem Liter Wasser lösen, wo dann 100 C.C. dieser Lösung genügen würden, um jene Menge Kupfer zu fällen; jeder für ein gleiches Gewicht einer Legirung verbrauchte Cubikcentimeter entspräche dann einem Procente an reinem Kupfer.

Da aber die Schwefelnatriumlösung sich, wenn auch langsam, doch allmälig verändert, man also immer von neuem gezwungen sein würde,

den Gehalt derselben zu corrigiren, so hat Pelouze einen andern Weg eingeschlagen, der sehr zu empfehlen ist. Zur Bereitung der Normallösung wiegt man, nach ihm, 135 — 140 Gr. des krystallisirten Schwefelnatriums ab, und löst zu einem Liter Flüssigkeit. Nach ein paar Tagen Ruhe wird die klare Lösung von einem geringen Absatz von schwarzem Schwefelblei abgegossen, und hält sich nun in verschlossenen Gefäßen ohne alle Färbung. Mit Säuren giebt sie erst nach langer Zeit einen geringen Absatz von Schwefel.

Man muß nun den Titre dieser Normallösung durch die Analyse von reinem Kupfer ermitteln. Man löst zu diesem Ende 1 Gr. reines galvanoplastisches Kupfer in 5 — 6 C.C. Salpetersäure durch gelindes Erwärmen in einem Kolben von ungefähr 200 — 250 C.C. Inhalt auf. Diese Lösung muß völlig klar sein; ein weißer schwerer Niederschlag würde auf Zinn oder Antimon deuten. Sie darf dann, wenn das Kupfer rein ist, weder durch Salzsäure (Silber), noch durch Schwefelsäure (Blei) gefällt werden, und das daraus bei 75° C. gefällte $5CuS + CuO$ (s. ob.) darf eine zugesetzte Spur von ammoniakalischer Kupferlösung nicht entfärben (Zink).

Der ziemlich häufige Gehalt an Kupferoxydul, in dem auf hüttenmännischem Wege gewonnenen, sonst sehr reinem Schweizerkupfer, läßt mich das galvanoplastische Kupfer vorziehen, obgleich es wieder zu spröde ist, um durch Abschneiden mit einer Scheere das richtige Gewicht leicht herzustellen. Zu jener Kupferauflösung setzt man nun nach dem Abkühlen ungefähr 20 — 30 C.C. einer starken, reinen Aetzammoniakflüssigkeit hinzu. Ein Niederschlag, der sich hierbei bilden würde, deutete auf Eisen- oder Bleigehalt des Kupfers. Natürlich müssen Ammoniak und Salpetersäure an und für sich rein genug sein, um mit einander vermengt eine farblose, klare Flüssigkeit zu liefern, und mit einigen Tropfen Schwefelnatriumlösung versetzt, weder getrübt noch gefärbt zu werden. Bei manchem Ammoniak des Handels, das Spuren von Blei aufgelöst hält, tritt eine geringe Färbung ein; auch färbt sich Salpetersäure, die in Berührung mit Kork gewesen ist, besonders nach Uebersättigung mit Ammoniak, oft rothgelb. Solche Materialien sind natürlich zu verwerfen.

Der Kolben mit der tief blau gefärbten Mischung wird auf einen Dreifuß gesetzt, und durch eine kleine Weingeistlampe mit kurzem Docht zu einem gelinden Kochen gebracht. Dies fängt bei ungefähr 50° C. an, und von diesem Augenblicke fügt man die Schwefelnatriumlösung tropfenweise aus der Burette zu, ohne dabei das Kochen zu unterbrechen. Es muß von Zeit zu Zeit vorsichtig geschüttelt werden, um das häufig eintretende heftige Stoßen zu vermeiden. Eine Porcellanschale läßt sich hier nicht wie bei der Zuckerbestimmung anwenden, indem in derselben

sich zu viel Ammoniak verflüchtigen dürfte; auch die Flüssigkeit der Oxydation eine zu große Oberfläche darbieten würde. Eine geraume Zeit vergeht, ehe die blaue Farbe zu schwach wird, um trotz des suspendirten braunen Niederschlags noch erkannt zu werden. Ist dieser Zustand aber endlich eingetreten, so entferne man die Lampe, wasche die Wände des Kolbens mittelst einer Spritzflasche mit ein wenig Ammoniak, und lasse nun ein paar Augenblicke ruhig absetzen. Sobald die oben schwimmende Flüssigkeit sich noch gefärbt zeigt, wird die Lampe wieder genähert, mit dem Zusatz der Schwefelnatriumlösung nun aber behutsamer fortgefahren.

Einige Uebung läßt bald nach der Intensität der Farbe beurtheilen, wieviel Tropfen noch zuzufügen sind. So wiederholt man, natürlich immer vorsichtiger, diese Operationen des Absetzenlassens, Erwärmens und Zufügens so lange, bis die letzten zwei Tropfen eine vollständige farblose Flüssigkeit hinterlassen.

Es ist hier zu erwähnen, daß die Verbindung $5\,CuS + CuO$, obgleich weit weniger oxydirbar als das Schwefelkupfer, sich doch nicht ganz der Oxydation entziehen kann, wenn man dieselbe nicht mit etwas Ammoniak unter den Spiegel der Flüssigkeit spült. Auch färbt sich diese Flüssigkeit durch das gebildete Kupferoxydul bei längerem Stehen an der Oberfläche etwas blau, so daß nur die Farblosigkeit der unteren Schicht als Anhaltspunkt dienen kann. Es ist nicht unpassend, am Ende der Operation mittelst des Thermometers die Flüssigkeit auf ihre Temperatur zu prüfen, wobei es sich von selbst versteht, daß die anhängende Flüssigkeit mit etwas Ammoniak in den Kolben zurückgespült werden muß. Indessen reicht die oben angegebene Menge Ammoniak vollkommen aus, um wenigstens während 20 Minuten die Temperatur unter 80° C. zu halten. Ein irgend wie geübter Analytiker braucht indessen nie mehr als höchstens 10 Minuten zu jeder Bestimmung dieser Art.

Bei obiger Stärke der Schwefelnatriumlösung bedarf man für 1 Gr. reines Kupfer ungefähr 30 — 32 C.C. derselben. Vor jeder neuen Reihe von Kupferbestimmungen muß die Schwefelnatriumlösung von neuem titrirt werden.

Von den zu untersuchenden Legirungen, Salzen, Lösungen zur Galvanoplastick wird ungefähr die einem Gramm reinen Kupfers entsprechende Menge abgewogen, und mit Salpetersäure, Ammoniak und Schwefelnatrium gerade so behandelt, wie das reine Kupfer. Sollte der ungefähre Gehalt unbekannt sein, so giebt ein vorläufiger Versuch mit 1 Gr. Substanz denselben ziemlich genau, worauf man die Analyse mit der 1 Gr. Kupfer entsprechenden Menge wiederholt.

Die Berechnung ist äußerst einfach. Habe ich für 1 Gr. Kupfer 30 C.C. Schwefelnatriumlösung gebraucht, und für 1,1 Gr. Legirung

29,5 C.C., so verhält sich 30 : 29,5 = 1 : x = 0,983 Gr. Kupfer. Ferner 1,100 : 0,983 = 100 : x = 89,36% Kupfer. Bleibt bei der Auflösung in Salpetersäure ein unlöslicher, weißer Rückstand, der auf Antimon oder Zinn deutet, so kann man versuchen, denselben durch einige Tropfen Salzsäure zur Auflösung zu bringen. Sollte aber eine zu bedeutende Quantität ungelöst bleiben, so würde dieselbe, indem sie durch ihre feine Suspension die oben auf schwimmende Flüssigkeit trübte, das Ende der Operation unsicher machen. Man thut dann wohl, ungefähr 0,1 Gr. metallisches Blei, oder besser soviel einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, als dieser Menge entspricht, hinzuzufügen. Bei dem Zusatz von Ammoniak beschleunigt dann das Bleioxyd die Fällung des Zinnoxydes.

Von den übrigen Metallen, die hier vorkommen werden, muß:

a. das Silber durch Salzsäure entfernt werden;

b. das Arsenik und Antimon werden nicht in alkalischer Lösung gefällt;

c. das Zink befördert sogar die Analyse, indem es sehr angenehm ist, wenn man aus dem plötzlichen Uebergang aus der braunen in die weiße Färbung des Schwefelzinks, die Beendigung der Operation ersehen kann;

d. alle andern Metalle fallen entweder schon durch das Ammoniak, oder erst nach dem Kupfer;

e. nur Nickel und Kobalt hindern in etwas die Bestimmung, indem sie die Flüssigkeit schwach färben.

Große Mengen unlöslicher Substanzen, oder Niederschläge durch das Ammoniak muß man abfiltriren; kleinere Mengen kann man vernachlässigen.

Mineralien behandelt man mit Königswasser. Salze löst man in Wasser oder verdünnten Mineralsäuren.

Zuweilen ist es vortheilhaft, gleich größere Mengen derselben anzuwenden, und einen Theil der Lösung der Analyse zu unterwerfen. Salzburger Vitriol, der nur einige Procente an Kupferoxyd enthält, wird in ziemlich bedeutender Menge (40 — 50 Gr.) in Wasser gelöst, und nachdem durch Erwärmen mit Salpetersäure das enthaltene Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist, mit Ammoniak gefällt, und das Filtrat bis zur passenden Concentration eingedampft. Nur eine Spur Kupferoxyd fällt mit dem Eisen.

§. 24.

2. Bleibestimmung.

Das Bedürfniß einer solchen Bestimmung auf dem Wege der Maaßanalysen leuchtet aus ganz ähnlichen Gründen, wie bei dem Kupfer, hinreichend ein.

Bisher bestimmte man es durch Fällung als kohlensaures, schwefelsaures oder chromsaures Bleioxyd.

Auf dem dokimastischen Wege wurde der Bleigehalt der Erze durch Schmelzen mit schwarzem Fluß und Eisenfeilspähnen, und Wiegen des erhaltenen Bleikorns ermittelt.

a. Bleibestimmung nach Flores Domonte.

Diese Analyse schließt sich ganz an die des Kupfers nach Pelouze an; nur ist die Schwefelnatriumlösung, wegen des hohen Atomgewichts des Blei's, ungefähr mit dem dreifachen Volumen Wassers zu verdünnen.

Die Formel, nach der die Reaction erfolgt, ist:

$$PbO + SNa = PbS + NaO.$$

Auch hier ist man, aus denselben Gründen wie beim Kupfer, genöthigt, auf die rationellen Gewichte und Gehalte zu verzichten.

Man würde sonst nach obiger Formel 1,04 Gr. Blei zur Analyse abzuwiegen, und 12,02 Gr. krystallisirtes Schwefelnatrium zu einem Liter Wasser aufzulösen haben, von welcher Lösung dann 100 C.C. gerade hinreichten, um 1,04 Gr. reines Blei zu fällen.

Wöge man dann ein gleiches Gewicht der zu untersuchenden Bleiverbindung ab, so würde jeder verbrauchte Kubikcentimeter einem Procent an enthaltenem Blei entsprechen.

Die wirklich angewendete Operation ist übrigens ziemlich einfach. Man titrirt zuerst die Schwefelnatriumlösung mit reinem Blei. Es wird 1 Gr. reines Tabaksblei in verdünnter Salpetersäure durch längeres Kochen aufgelöst und die Lösung alsdann mit Kali übersättigt, wo der anfangs entstehende, weiße Niederschlag leicht wieder verschwindet. Nun wird zum Kochen erhitzt, und von der Schwefelnatriumlösung so lange zugesetzt, als noch irgend ein Niederschlag erfolgt. Natürlich macht sich ein öfteres Absetzen des Niederschlags und Klärenlassen der Flüssigkeit nöthig. Alsdann wird dieselbe Operation mit so viel der zu untersuchenden Substanz wiederholt, als ungefähr 1 Gr. reines Blei enthält. Der Hauptvortheil dieser Methode, ohne den sie völlig unbrauchbar sein würde, ist der, daß nur äußerst wenig der durch Schwefelnatrium fällbaren Metalloxyde, wenigstens bei

Abwesenheit organischer, nicht flüchtiger Substanzen, in Kali löslich sind. Das Zink, das allein hier in Betracht kommen könnte, giebt später als das Blei einen weißen Niederschlag von Schwefelzink. Es ist daher nur nöthig, die Niederschläge durch Kali vor der Operation durch Filtration abzusondern.

b. Bleibestimmung nach Marguerite.

Bei weitem sinnreicher und schärfer ist diese Bestimmung mittelst des mineralischen Chamäleons. Sie basirt sich auf die Formel $3PbO + MnO^7 = 3PbO^2 + 2MnO^2$; d. h. auf die Fällung von Bleisuperoxyd aus einer alkalischen Bleilösung durch Kochen mit übermangansaurem Kali. Die Beendigung der Operation ergiebt sich aus der Grünfärbung der Flüssigkeit durch mangansaures Kali, welches aus dem Chamäleon durch Kalizusatz unter Abgabe von Sauerstoff entsteht.

Hier kann man rationelle Gewichte und Gehalte anwenden. Nach obiger Formel wiegt man 3 Aeq. = 3,12 Gr. Blei ab; sie werden superoxydirt durch 1 Aeq. Uebermangansäure, gerade wie die 10 Aeq. Eisen bei der Eisenbestimmung; man kann daher die titrirte Chamäleonlösung von der Eisenbestimmung direct anwenden. 100 C.C. derselben reichen hin, um 3,12 Gr. Blei zu fällen. Die bei der Analyse von 3,12 Gr. der Bleiverbindung verbrauchten Kubikcentimeter der Chamäleonlösung entsprechen dann direct den Procenten an Blei.

Marguerite titrirt seine willkürlich genommene Chamäleonlösung auf folgende Weise. 1,000 Gr. reines Blei werden, wie bei der vorigen Analyse, mit Salpetersäure, dann mit sehr viel überschüssigem Kali behandelt, und die Lösung sodann zum Kochen erhitzt. Nun setzt er von der Chamäleonlösung allmälig zu; es schlägt sich ein braunes Gemenge von Mangansuperoxyd und Bleisuperoxyd nieder. Endlich färbt sich die überstehende Flüssigkeit grün, und dies ist das Zeichen, daß das Ende der Bestimmung naht. Ein längeres Kochen nämlich wird diese Färbung wohl wieder zum Verschwinden bringen, indem auf kleine Mengen von Bleioxyd das Chamäleon nur langsam einwirkt. Erst wenn nach längerem, wiederholtem Kochen die grüne Farbe sich nicht mehr verliert, kann man der Beendigung der Reaction sicher sein. Eine sehr heftige Verbrennung des Gesichts mit der kochenden, alkalischen Flüssigkeit hat mich gelehrt, mich besonders bei dieser Operation vor dem Stoßen der Flüssigkeit in Acht zu nehmen. Verfährt man ganz ähnlich mit der Legirung, dem Salze rc. des Bleies, so kann man mittelst der oben, beim Kupfer angeführten Rechnung, den Bleigehalt sehr genau ermitteln. Alle in Kalilauge unlöslichen Oxyde hindern natürlich die Operation nicht im mindesten. Von den in derselben löslichen ist das Bleioxyd das einzige,

welches durch Salpetersäure nicht auf die höchste Stufe der Oxydation gebracht wird. Schweflige Säure, phosphorige Säure, arsenige Säure ꝛc., die etwa zufällig vorhanden wären, gehen durch die Behandlung mit Salpetersäure in Schwefel-, Phosphor- und Arsensäure über, die nicht reducirend wirken. Daß endlich organische Stoffe ferngehalten werden müssen, ergiebt sich von selbst.

§. 25.

3. Silberbestimmung.

Das Silber ist eines von den edlen Metallen, d. h. von denen, die sich nicht an der Luft oxydiren. Es dient deshalb, wegen seines schönen Glanzes und seiner vorzüglich weißen Farbe, zu mannigfachen Geräthschaften. Es ist endlich das gebräuchlichste Metall zu Münzen. Zu diesen Zwecken muß es mit andern Metallen versetzt werden, um es härter zu machen, als es in reinem Zustande sein würde, damit es dem Abschleifen besser wiedersteht. Auch gewinnt man es durch den Bergbau selten ganz rein.

Um aller dieser Gründe willen, auch um böswilligen Verfälschungen auf die Spur zu kommen, ist es, da man das Silber als Handelswaare zu betrachten gewohnt ist, äußerst nothwendig, eine genaue Bestimmung desselben zu haben. Der hohe Preis dieses Metalles macht die äußerste Genauigkeit der Methode nothwendig; zugleich muß die Bestimmung sehr expeditiv sein, weil wohl von keiner andern Substanz so viel Analysen erfordert werden.

Die Prüfung mittelst des Probirsteins und der Probirnadeln ist zwar ungemein einfach, aber wenig genau; doch findet sie ziemlich häufige Anwendung.

Eigenthümlich ist die Bestimmungsmethode von Oerstedt, der die elektrische Differenz des reinen Silbers und seiner Legirungen als Reactionsmittel gebraucht. Er hat nämlich eine Reihe von Platten, deren Gehalte an Silber und Kupfer durch Synthese bekannt sind. Mit diesen combinirt er der Reihe nach das zu prüfende Silber zu einem galvanischen Paar, dessen Stromstärke durch den Schweigger'schen Multiplicator gemessen wird. Mit welcher Probirplatte der geringste Ausschlag erhalten wird, der ähnelt in der Zusammensetzung das zu prüfende Silber am meisten.

Karmarsch hat in der neuesten Zeit durch Versuche dargethan, daß man durch eine specifische Gewichtsbestimmung auch den Procentgehalt an Silber und Kupfer zu ermitteln vermöge. Das specifische Gewicht des Silbers ist etwas größer als das des Kupfers; jemehr ich daher Silber in einer Legirung habe, desto höher ist ihr specifisches Gewicht.

Die Methode, die am längsten bekannt und an vielen Orten noch gebräuchlich ist, ist die der Kupellation. Es ist dies eigentlich ein Ausziehen der Oxyde der unedlen Metalle durch schmelzendes Bleioxyd.

Man schmilzt das zu prüfende Silber auf einer Kapelle von Knochenasche in der Muffel mit reinem Blei zusammen, und glüht nun so lange in dem durch die Muffel streichenden Luftstrome, bis alles Blei in Bleioxyd verwandelt ist, und sich mit den Oxyden der unedlen Metalle in die poröse Kapelle gezogen hat. Man läßt, um das Spritzen zu vermeiden, langsam abkühlen, und wiegt das erhaltene reine Silberkorn genau. Bei reinem Silber, wo wenig Blei zugesetzt werden muß, ist der Verlust durch Verflüchtigung 2c. unbedeutend, vielleicht 0,1 %; bei unreinerem Silber steigt er bis auf 0,4—0,5 %. Die Methode ist rasch und leicht auszuführen, und war früher hinreichend genau, weshalb sie sich auch einer großen Verbreitung erfreute. So lange nämlich zur Münze nur unreines Silber, das fast schon den richtigen Gehalt hatte, eingeliefert wurde, glichen sich die Fehler bei der Schätzung der Silberbarren und dem Probiren der Münzen nahezu aus. Seitdem aber durch die verbesserte Affinirung des Silbers mittelst Schwefelsäure nur fast chemisch reines Silber eingeliefert wurde, erhoben die Münzstätten die größten Klagen. Und mit Recht. Hatten sie hundertprocentiges Silber empfangen, so fanden sie bei der Kupellation ungefähr 99,9 %. Lieferten sie nun die Münzen ab, so fanden die Probirer statt des wirklichen Gehaltes von 90 % Silber nur 89,5 % Silber. Die Münzen wurden verworfen, und die Münzstätten mußten nun eine Legirung von 90,4 % ausmünzen, damit diese in der Probe 90 % zeigte.

Das 0,1 %, was sie am eingelieferten Silber durch die Probe gewonnen hatten, konnte diesen Verlust von 0,4 % natürlich nicht decken. Wenn nun auch billige Ausgleichungen eintraten, so blieb das Bedürfniß einer bessern Analyse doch vorhanden und wurde von Tage zu Tage dringender.

Zu der gewöhnlichen, chemischen Analyse der Silberverbindungen, wo man das durch Salpetersäure aufgelöste Metall durch Salzsäure oder Kochsalz fällt, und das gefällte Chlorsilber nach dem Trocknen und Zusammenschmelzen wägt, mochte man wegen der zeitraubenden Operationen nicht schreiten, obgleich sie an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig ließ.

Da erschien Gay-Lussac's berühmtes Werk über die Silberbestimmung auf nassem Wege, und seine Methode wurde bald von dem französischen Staate im vollsten Maaße angenommen, nicht allein zum Probiren der Münzen, sondern auch zur Prüfung der Silberwaaren, die bekanntlich in Frankreich nicht anders als nach einer Probe gestempelt werden, und zum Verkauf kommen dürfen. Vergebe man mir, wenn mir

nichts anderes übrig bleibt, als einen bloßen Auszug aus diesem ausgezeichneten Schriftchen wiederzugeben.

Das Princip der Methode ist, die Menge von Kochsalzlösung zu bestimmen, die zur Fällung alles Silbers als Chlorsilber nöthig ist. Die Filtration wird durch die Eigenschaft des Chlorsilbers, sich beim Schütteln zusammenzuballen, und eine klare Flüssigkeit zu lassen, umgangen.

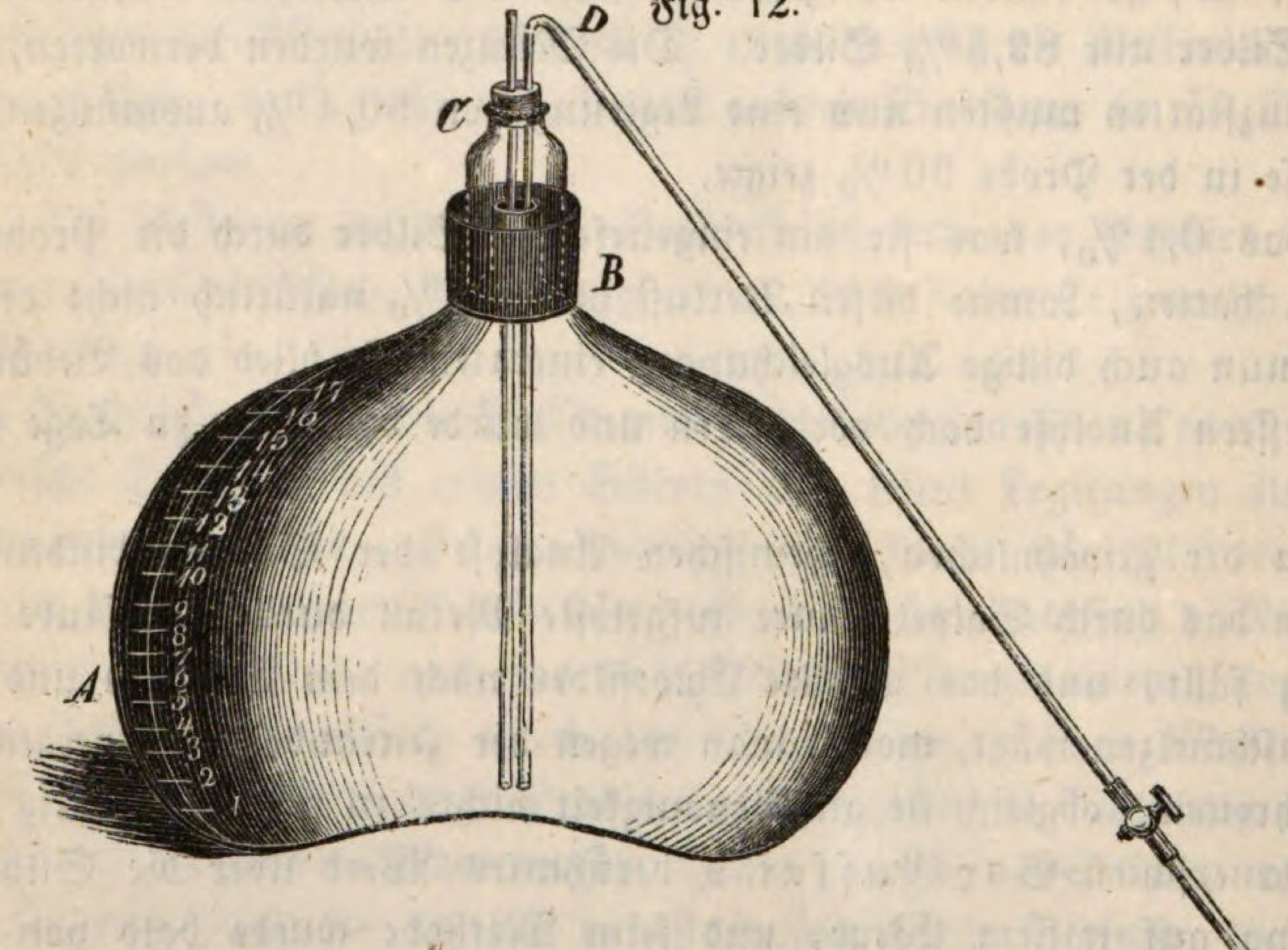
Wollte man rationelle Titren und Gewichte anwenden, so müßte man, nach der Formel $AgO + ClNa = AgCl + NaO$, 1 Aeq. = 1,08 Gr. Silber abwiegen, und 5,86 Gr. Kochsalz in Wasser zu einem Liter auflösen. 100 C. C. würden hinreichen, um jene 1,08 Gr. Silber zu fällen. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter entspräche also 1 % reinen Silbers. Aus mannigfaltigen Gründen, die sich im Verlauf dieses Paragraphen von selber ergeben werden, kann man diesen Weg nicht verfolgen.

Gay-Lussac richtet die Salzlösung so ein, daß genau 100 C. C. derselben 1 Gr. reines Silber fällen. Von der zu untersuchenden Legirung muß der ungefähre Gehalt bekannt sein, um soviel davon abzuwiegen, als etwa 1 Gr. reines Silber enthält.

Um nun kurz vorher die nöthigen Apparate zu erwähnen, so besteht:

1. Das Aufbewahrungsgefäß für die Salzlösung entweder a) aus einem Schwefelsäureballon *A*, der circa 100 Liter Flüssigkeit faßt (Fig. 12). Auf einem Papierstreifen, der auf die äußere Glaswand auf-

Fig. 12.



geklebt ist, ist die Graduation nach Litren angegeben. Die Mündung ist mit einem Ring von Eisenblech *B* umgeben, so daß dadurch eine Rinne entsteht, in die man eine hinreichende Menge Quecksilber gießt, um, wenn

die tubulirte Glasglocke *C* übergestülpt ist, einen luftdichten Verschluß zu geben. Man erhält diese Glocke aus einer passenden Glasflasche, von der der Boden abgesprengt ist. Die Mündung ist durch einen doppelt durchbohrten Kork gut verschlossen, und durch denselben geht erstens eine gerade, kapillarische Glasröhre, durch welche die Luft eindringen kann, ohne daß irgend wie Wasser durch dieselbe verdunstet, zweitens die heberförmige Röhre *D* zum Ablassen der Salzlösung. Sie kann aus Glas, oder, um der Zerbrechlichkeit willen, besser aus Blei bestehen, und muß in dem längeren Schenkel unterhalb des niedrigsten Flüssigkeitsstandes durch einen Hahn verschlossen werden können. Derselbe wird mittelst Kautschukröhren eingefügt. Er macht es möglich, nach einmaligem Aufsaugen der Flüssigkeit, dieselbe jeden Augenblick nach Belieben ablassen zu können. Indem aber dadurch ein Druck von außen nach innen im Apparate stattfindet, muß das Quecksilberventil so beschaffen, d. h. der oben erwähnte Ring so tief sein, daß kein Quecksilber in den Ballon gedrückt wird.

Eine schätzenswerthe Verbesserung ist es, wenn man den Boden der Glasflasche durchbohrt und die ebenfalls durch einen Hahn verschließbare Abflußröhre dort verkittet. Das zweite Loch im Kork fällt dadurch natürlich weg. Ueber der innern, etwas in die Flasche hineinragenden Mündung der Abflußröhre steht ein kleiner Hut, der das Eindringen des etwa herabfallenden Quecksilbers unmöglich macht (Fig. 13).

Fig. 13.

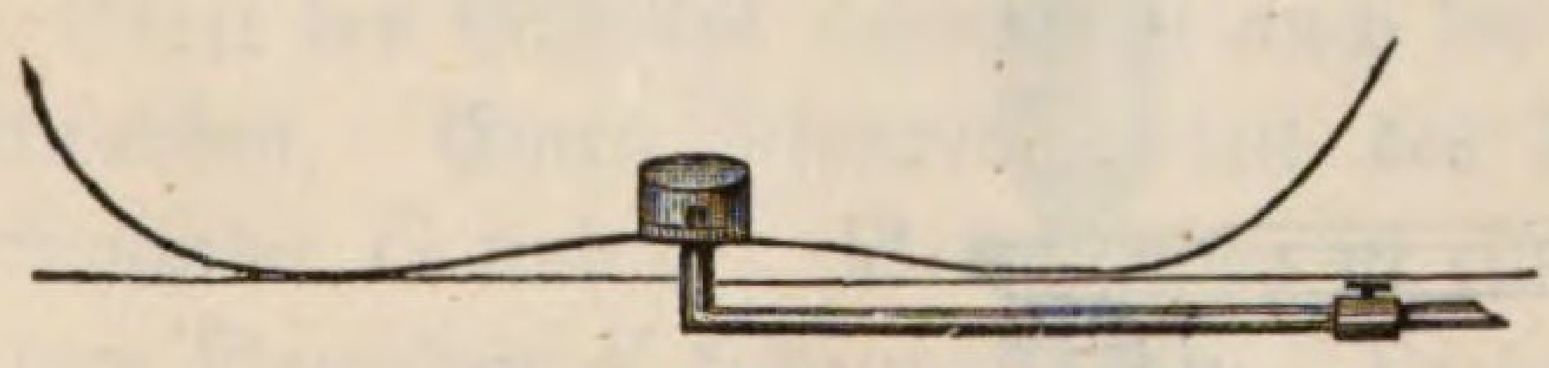
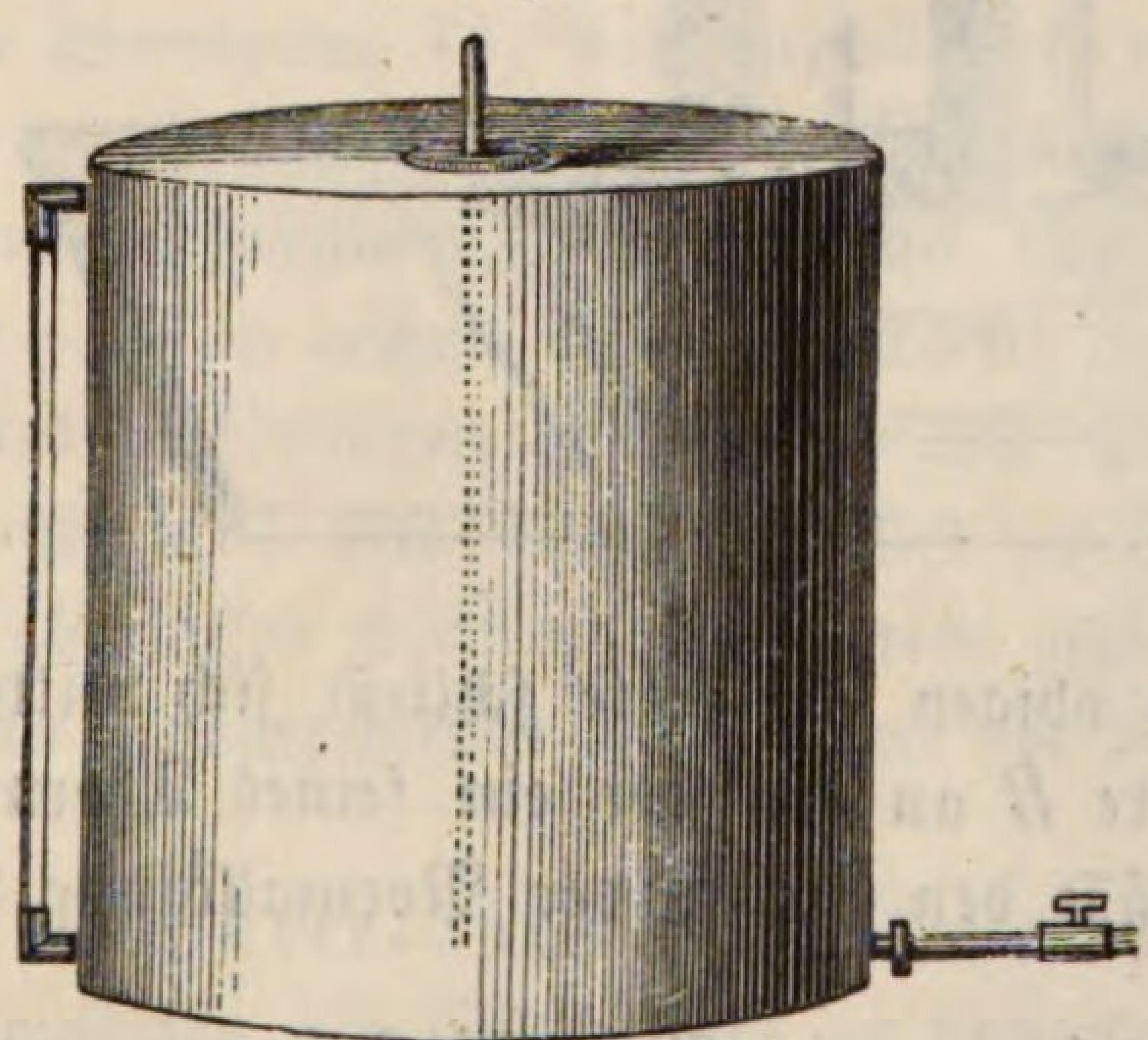


Fig. 14.



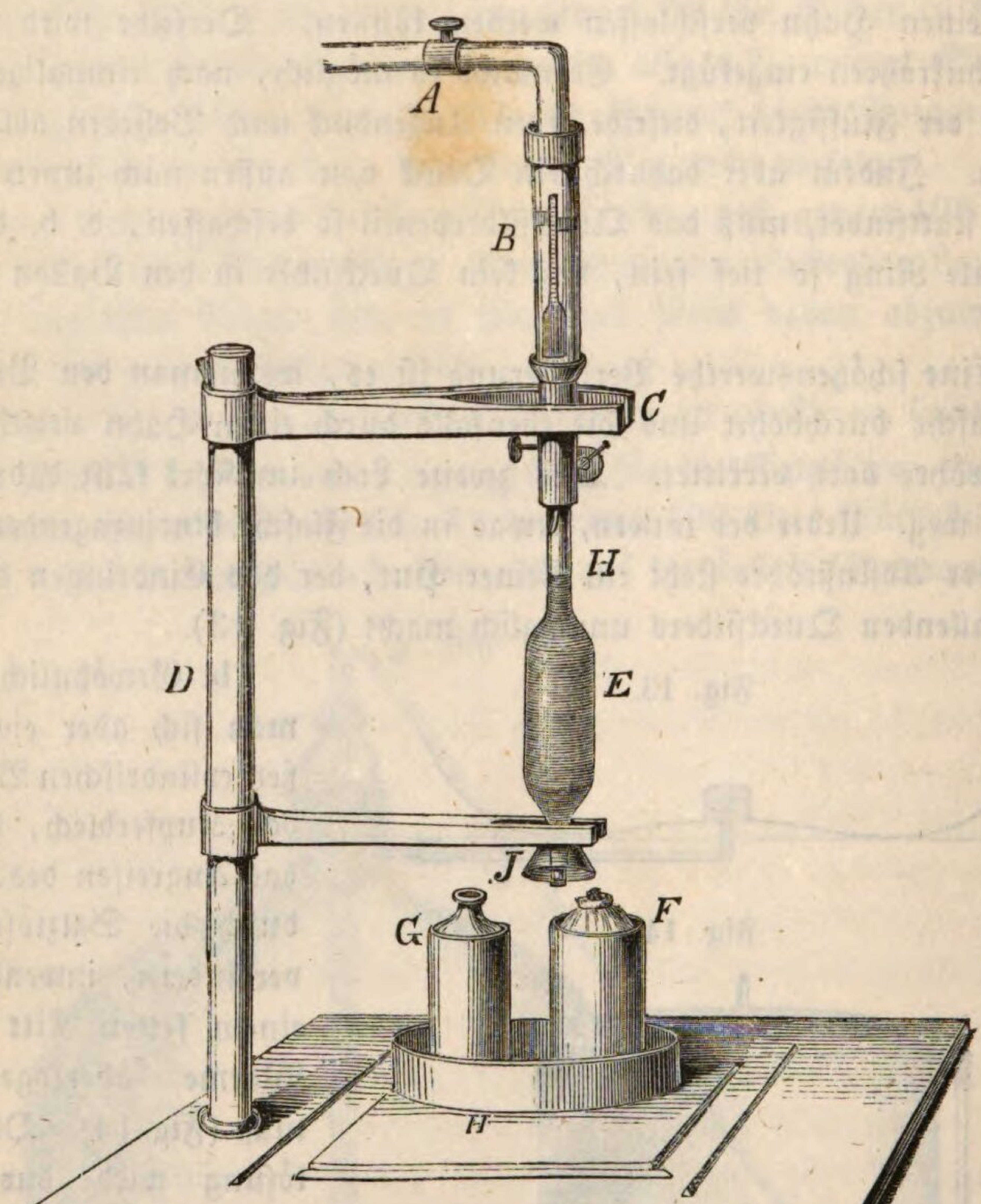
b. Gewöhnlich bedient man sich aber eines großen, cylindrischen Behälters von Kupferblech, der, um das Angreifen des Kupfers durch die Salzlösung zu verhindern, inwendig mit einem fetten Kitt in der Wärme überzogen sein muß (Fig. 14). Die Salzlösung wird durch eine ziemlich weite Oeffnung am obern Boden eingefüllt. Diese ist für gewöhnlich durch einen eingeschraubten Metalldeckel verschlossen. Der nöthige Luftzutritt wird auch hier durch eine in den Deckel eingekittete, kapillare Glasröhre vermittelt. Etwas

über dem untern Boden ist eine Ausflußröhre eingelöthet, an die sich mittelst einer konischen Schraube eine andere, mit einem Hahne versehene Röhre anschließt.

2. Meßapparat (Fig. 15).

Man kann zwar die Salzlösung ganz einfach abwiegen, oder mit einer Burette, respective Pipette, wie gewöhnlich abmessen. In größeren Instituten wird, der Bequemlichkeit und Genauigkeit wegen, folgender Apparat benutzt.

Fig. 15.



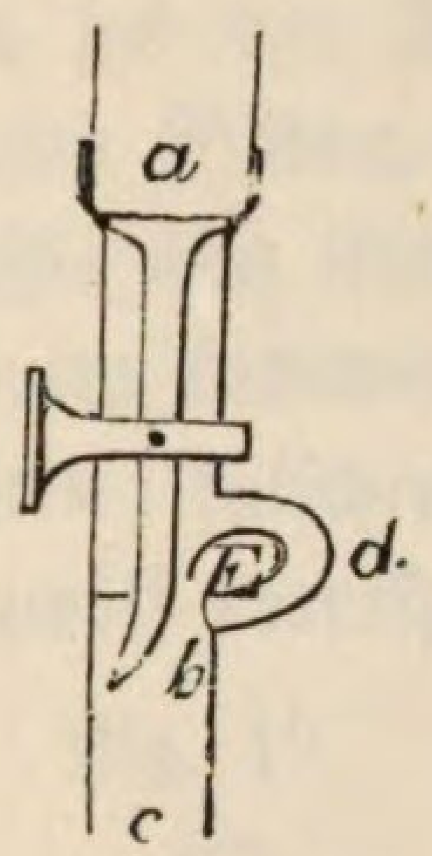
An die Ausflußröhre der obigen Apparate schließt sich mittelst des Knierohrs *A* die weite Glasröhre *B* an, in der ein feines Thermometer sich befindet *). Ein Hahn läßt den Zufluß der Normallösung beliebig

*) Dies Thermometer wird durch einen im Glasrohr steckenden, durchbohrten Kork getragen, der jedoch, um den Durchgang der Flüssigkeit nicht abzusperren, an der Seite mehrmals eingekerbt ist.

absperren. Mittelst eines guten, mit Talg getränkten Korkes ist *B* in dem kupfernen Verbindungsstück *C* befestigt. Dieses trägt eine Pipette *E*, von 100 C.C. Inhalt, und à l'écoulement graduirt.

Das Zwischenstück *c* (Fig. 16) ist aus dem Ganzen gearbeitet. Die durch einen Hahn verschließbare Durchbohrung desselben, *a*, geht zuletzt in eine feine silberne Röhre *b* aus, die in die Pipette *c* schief hineinragt. In dem Ansatze *d* befindet sich eine kegelförmige Schraube, deren Spitze einen Luftkanal *E* verschließt, durch den die Luft der Pipette mit der äußern Atmosphäre communicirt. Die Schraube selbst kann mittelst eines ziemlich langen Hebelarms sehr genau bewegt werden. Völlig überflüssig scheint mir ein zweiter Ansatz zu sein, mittelst dessen man Flüssigkeiten in die Pipette aufsaugen kann. Der Hals der Pipette ist gut eingekittet, die Spitze durch ein kleines Glasdach *J*, einen abgesprengten Trichter, vor dem Zerbrechen geschützt. Die Marke befindet sich bei *H*. Der ganze Apparat wird durch das Gestell *D* getragen. Es ist dies ein schwerer Holzfuß, mit einem senkrechten runden Stabe, der zwei verschiebbare, durch Gegenschrauben oder Keile festzustellende Arme trägt. Der obere derselben umfaßt die Dille *C* und hält sie mittelst einer Holzschraube fest; im unteren ist die Pipette mittelst eines durchbohrten Korkes festgemacht.

Fig. 16.



Statt des Gestelles kann man auch die beiden Arme an der Wand festschrauben. Einen besondern Theil des Apparates bilden die beiden Blechcylinder *G* und *F*. Beide stehen in einem blechernen Untersatze, der auf dem Brettchen *K* festgemacht ist. Dieses letztere läßt sich mit Leichtigkeit in Falzen rechts oder links verschieben. Querleisten begrenzen jedoch die Bewegung so, daß entweder *F* oder *G* unter die Mündung der Pipette zu stehen kommt. In *F* befindet sich ein mit feiner Leinwand umgebener Schwamm, der bestimmt ist, die überschüssige Lösung aufzunehmen. Man nähert dieses Wischzeug der Pipette nach Bedürfniß mittelst eines keilförmigen Hölzchen. Die überschüssige Flüssigkeit läuft in das Bassin ab, und kann von Zeit zu Zeit durch ein Rohr mit Hahn daraus abgelassen werden. Der unten geschlossene Cylinder *G* dient dazu, die genau hineinpassende Flasche mit der Silberlösung aufzunehmen.

3. Schüttelapparat. Anstatt durch Schütteln mit der Hand die Coagulation des Chlorsilbers zu bewirken, geschieht dies vollständiger, rascher und mit weniger Kraftaufwand durch den vorliegenden Apparat (Fig. 17 und 18 auf folgender Seite).

Man denke sich eine große Blechschachtel *A*. In derselben stehen am Rande herum zwölf Blechcylinder von ähnlicher Größe und zu dem-

Fig. 17.

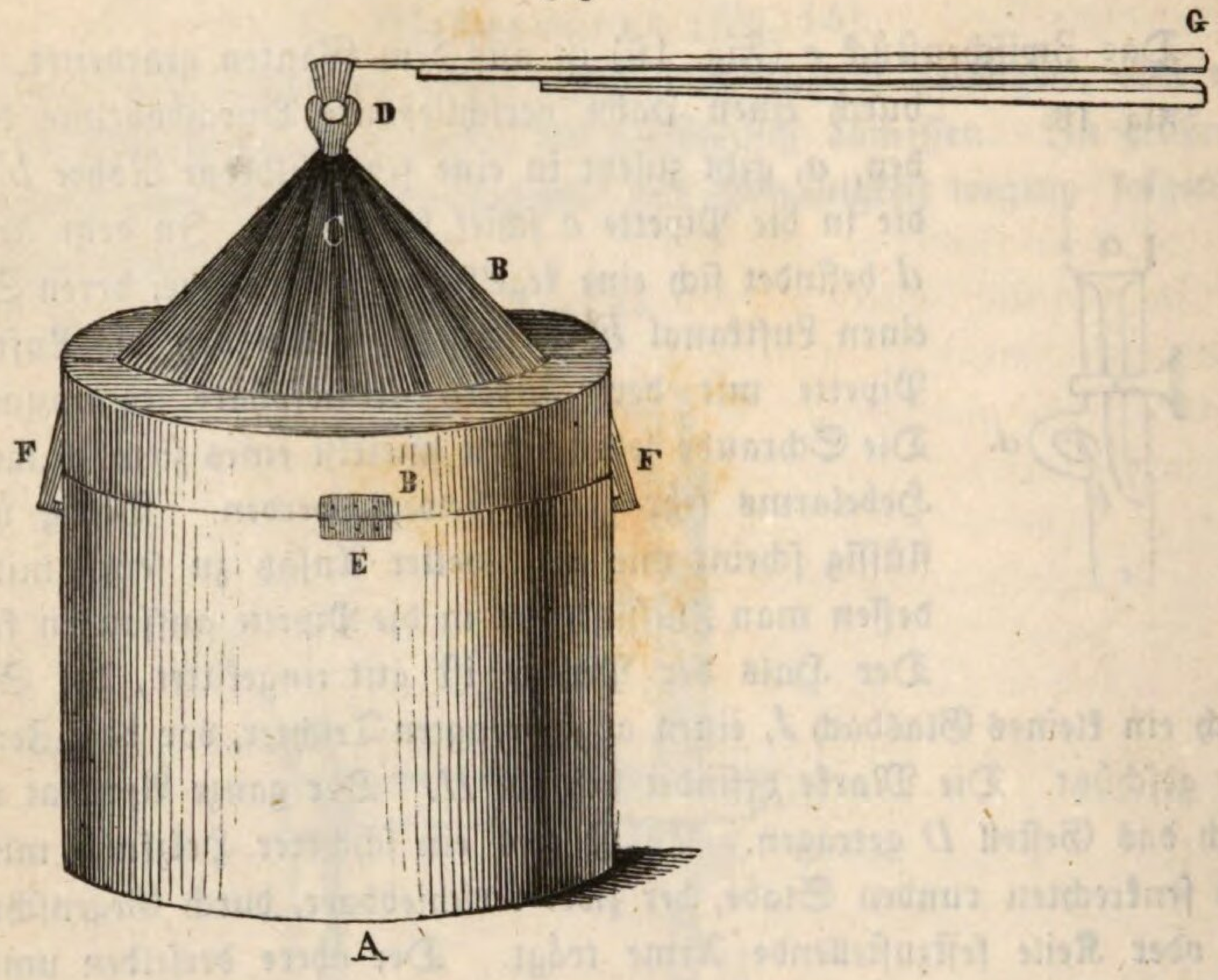
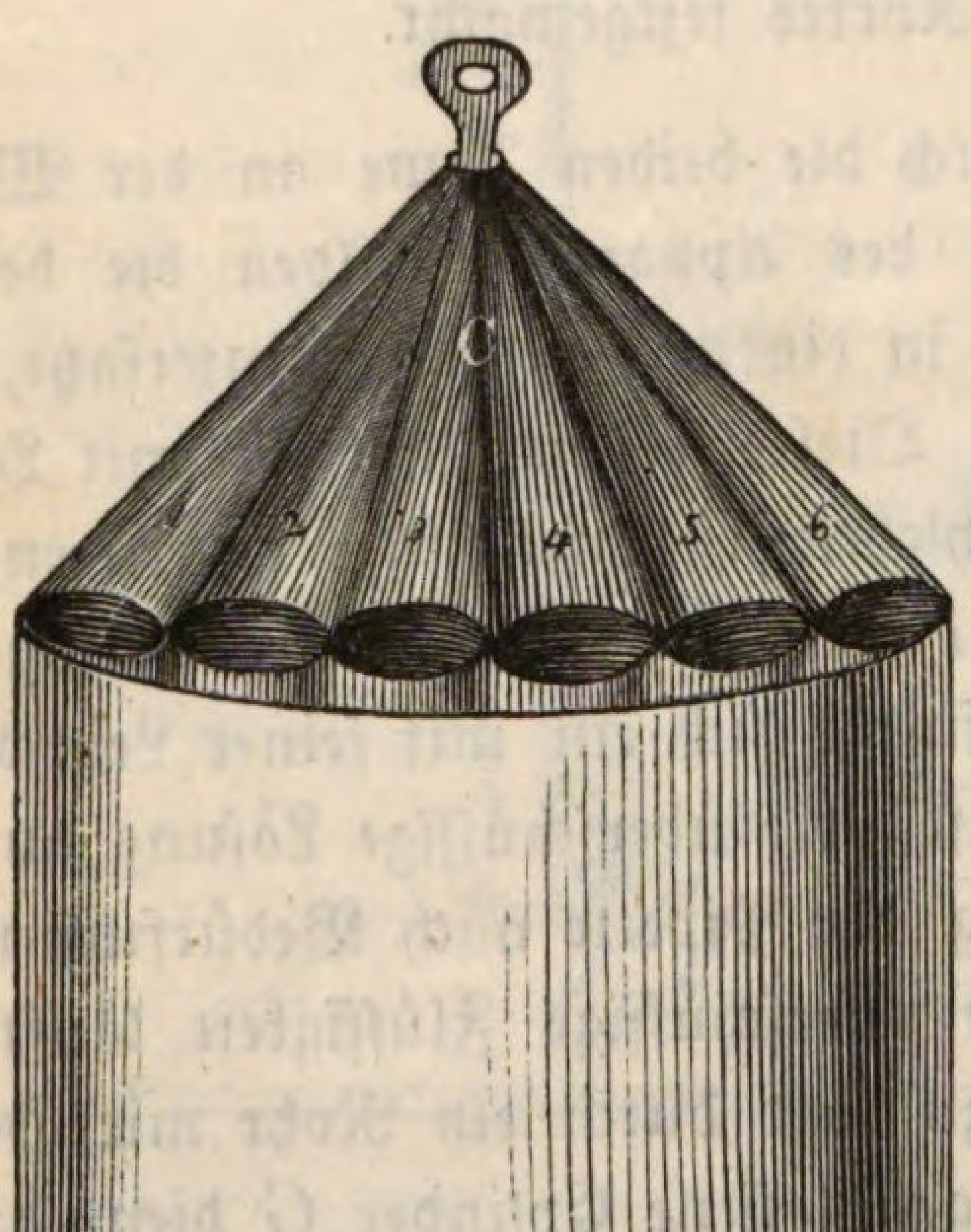


Fig. 18.



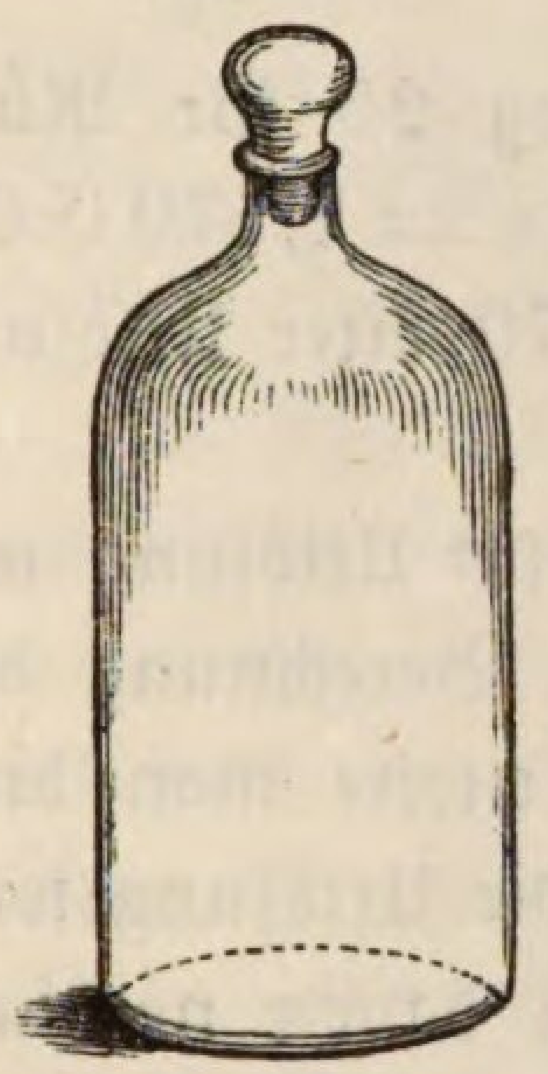
selben Zwecke dienend, wie *G*; (s. Fig. 16). Sie sind von 1—12 numerirt. Sind die correspondirenden Flaschen, mit ihren Glasstopfen verschlossen, in diese Cylinder gestellt, so klappt man von beiden Seiten die halbmondförmigen Klappen *BB* über, die bei *E* in Charnieren drehbar sind, und durch Krampen oder übergreifende Federn bei *F* festgehalten werden. Durch Kautschukplatten werden, wie in den bekannten, englischen Patent-Dintenfässern, die Stopfen fest aufgedrückt.

Die Mitte des ganzen Apparates nimmt ein starker Stab von Eisen ein, der oben mit einem Kegel von Blech, *C*, umgeben ist. Dieser schließt sich an die Flaschencylinder genau an, und auf ihn kann man die Nummern derselben auftragen. Der Eisenstab endet oben in einen Ring *D*,

der durch einen starken Lederriemen mit einer in der Wand befestigten Feder *G* verbunden wird, die aus mehreren, übereinander liegenden Holzstäben, ähnlich den Kutschfedern, zusammengesetzt ist. Manche bringen noch eine starke Drahtfeder an dem Boden des Apparates an, die, zugleich am Fußboden befestigt, zur Verstärkung der schüttelnden Bewegung dient.

4. Marienbad. Man gebraucht es zur Erwärmung der Flaschen bei der Auflösung des Silbers. Es ist ein einfacher Kessel mit glattem Boden, und bis zur Hälfte ungefähr mit Wasser gefüllt. Damit die Flaschen nicht direct mit dem durch das Feuer erhitzten Boden in Berührung kommen, stehen sie in Ringen auf einem mit vielen Löchern durchbohrten, falschen Boden. Sie werden außerdem durch einen Blechdeckel, der zwölf correspondirende Ausschnitte hat, festgehalten.

Fig. 19.



5. Die Flaschen selbst sind von weißem Glase, geradwandig, mit etwas starkem Boden und durch einen gut eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen (Fig. 19). Die Flaschen und die dazu gehörigen Stopfen sind durch Einschleifen mit den entsprechenden Zahlen numerirt.

6. Ein Blasebalg, an dessen Dille ein knieförmig gebogenes, kurzes Glasrohr befestigt ist, um die salpetrigsauren Dämpfe aus den Flaschen zu entfernen.

7. Flaschentafel. An einer, vor dem directen Lichte geschützten Wand steht eine in zwölf numerirte Fächer getheilte Tafel, deren Rückwand schwarz angestrichen ist, um auf dieselbe mit Kreide schreiben zu können. Oberhalb jedes Faches befinden sich elastische Zangen zum Festhalten der Stopfen.

Kehren wir nun wieder auf die Details der Operation zurück, so wendet man zur Bereitung der Normalflüssigkeit mehr oder weniger reines Kochsalz an.

1 Gr. reines Silber wird gefällt durch 0,3278 Gr. Chlor, die enthalten sind in 0,5426 Gr. Chlornatrium. Es kommt nun darauf an, ob die Normalflüssigkeit abgewogen oder abgemessen werden soll. Im ersteren, jetzt ganz ungewöhnlichen Falle *) werden jene 0,5426 Gr. mit

*) Das Abwiegen der Normallösung hatte seinen Grund in der zu großen Furcht, daß der Gehalt an Chlornatrium schwanken möchte, durch die Ausdehnung oder Zusammenziehung, welche die Flüssigkeit bei Temperaturwechsel erfährt. In der That enthalten 100 Gr. Flüssigkeit immer ein gleiches Gewicht an Kochsalz, mögen sie nun bei 100° C. oder bei 0° C. abgewogen werden, während von 100 C.C. dies natürlich nicht gilt. Das Verfahren des Abwiegens war übrigens ziemlich einfach, indem man die in 100 C.C. eingetheilte Burette auf die

99,4574 Gr. reinem Wasser zu 100 Gr. Flüssigkeit aufgelöst; im zweiten, dem jetzt fast ausschließlich angewendeten zu 100 C.C.

Bei uns in Deutschland ist es besonders in den Salinen von Sachsen und Thüringen leicht, so reines Kochsalz zu erhalten, daß es vielleicht höchstens einer einmaligen Umkrystallisation bedarf, um absolut rein zu erscheinen. In diesem Falle kann man direct vielleicht das Tausendfache von den erwähnten 0,5426 Gr., nämlich 542,6 Gr. abwiegen, und zu 100 Liter Flüssigkeit auflösen. In Frankreich, wo viel unreines Seesalz in den Handel kommt, wird zuerst von einer großen Menge desselben eine möglichst starke Auflösung gemacht, indem man es in großen Schüsseln von Steinzeug mit Wasser übergießt, und unter häufigem Umrühren mehrere Tage lang stehen läßt. Die klare Lösung wird dann abgezogen, eine gewisse Menge davon zur Trockne verdampft, und der Rückstand, den man vorläufig als reines Kochsalz annimmt, gewogen.

Es hinterließen nun z. B. 100 C.C. der Urlösung 25 Gr. Rückstand; nach der Proportion 25,0 : 542,0 = 100 : x wäre x = 2,170 C.C.; man müßte also für 100 Liter der Normallösung 2,170 Liter Urlösung abmessen, und zu jenem Volumen verdünnen.

Genauer würde die Fällung einer kleinen Quantität Urlösung mit überschüssigem Silber, Wiegen des Chlorsilbers und Berechnung des Chlorgehaltes daraus sein. Wo möglich mache und titrire man diese Lösungen bei einer mittleren Temperatur von 15° C. Die Urlösung wird wohl verschlossen, mit Angabe der zur Normallösung davon nöthigen Menge aufbewahrt. Die bereitete Normallösung muß vor Allem noch an 1 Gr. reinem Silber geprüft werden, ob dies nämlich gerade durch 100 C.C. derselben gefällt wird. Wir brauchen dazu:

---

eine Seite der Waage brachte, und tarirte, alsdann 100 Gr., so gut es ging, ausgoß, die Burette zurückbrachte, und nun durch Zulegen von Gewichten auf der Burettenseite das Gleichgewicht wieder herstellte. Als Tara brauchte man wohl ein größeres Gewicht, und glich die Ungleichheiten durch einen auf dem Balken der Gewichtsseite zu verschiebenden Läufer aus. Nachdem die Burette geleert war, stellte man mit ihr zugleich ein Gewicht von 100 Gr. auf die Burettenwaagschale, und regelte das Gewicht durch Verschieben eines Decigrammhakens auf dem in 10 Theile getheilten Balken der Burettenseite. Jetzt titrirt man die Kochsalzlösung statt des Abwiegens lieber bei 15° C., man stellt die Flüssigkeit in ein temperirtes Zimmer, erwärmt oder erkältet sie in einem Zwischengefäße, das man mit kaltem oder warmem Wasser umgiebt, auf diese Temperatur ꝛc.

Die beste Methode ist jedenfalls die, daß man allemal vor einer neuen Reihe von Analysen die Normallösung an einem Gramm reinen Silbers prüft, und so findet, wieviel die 100 C.C. Normalflüssigkeit reines Silber fällen. Ist die Flüssigkeit bei 15° C. titrirt, so fällt sie bei 20 C. nur 0,998 Gr., bei 10° C. vielleicht 1,002 Gr. reines Silber.

a. Chemisch reines Silber,
b. Zehntelsalzlösung,
c. Zehntelsilberlösung.

a. Das chemisch reine Silber bereitet Gay-Lussac durch Auflösen von kupferhaltigem Silber in Salpetersäure, Fällen durch Kochsalz, Auswaschen durch Decantation, und Schmelzen mit Kalk und Kohle. Die Verhältnisse sind 100 Theile Chlorsilber, 70 Theile Aetzkalk und 4 Theile Kohle. Es bildet sich daraus Silber, Chlorcalcium und Kohlensäure. Das Chlorcalcium ist leicht flüssig, und das abgeschiedene Silber kann sich leicht zu Boden setzen und bei seinem Schmelzpunkte zu einem guten Regulus zusammenfließen. Eine Wiederholung aller dieser Operationen mit dem so gereinigten Metall entfernt die letzte Spur von Kupfer, und man erhält so das »Argent de mille millièmes« *).

Alles bei den Analysen gewonnene Chlorsilber wird auf ähnliche Weise reducirt, um den Besitzern der geprüften Legirungen das zur Probe gebrauchte Silber in reiner Form zurückzugeben **).

b. Die Zehntelsalzlösung wird durch Auflösen von 0,5426 Gr. reinem Chlornatrium zu einem Liter Flüssigkeit bereitet. Jeder Cubikcentimeter derselben fällt 0,001 Gr. reines Silber. Man kann auch, ohne bemerkbare Fehler, selbst die noch nicht ganz richtige Normallösung mit dem neunfachen Volumen Wasser verdünnen, um dieselbe Zehntellösung zu erzielen.

c. Die Zehntelsilberlösung wird durch Auflösen von 1 Gr. reinem Silber in Salpetersäure, und Verdünnen zu 1 Liter erhalten. 1 C.C. davon enthält 0,001 Gr. Ag, wird also durch 1 C.C. der obigen Lösung gerade gefällt, so daß das Filtrat weder auf Silber noch auf Chlor reagirt.

Um nun zur Operation selbst zu schreiten, so wiegt man also 1 Gr. des reinen Silbers ab, gewöhnlich als Blech oder als Draht von gewisser Stärke, wo man also schon die Länge kennt, die ziemlich genau 1 Gr. entspricht.

---

*) Das Chlorsilber muß feucht mit dem Kalk verrieben werden, damit schon vor dem Schmelzen die Zersetzung in Chlorcalcium und Silberoxyd erfolgt. Um nun auch die richtige Quantität Chlorsilber abzuwiegen, wiegt man einen kleinen Theil des feuchten Chlorsilbers ab, trocknet denselben und wiegt ihn wieder, woraus man berechnet, wieviel feuchtes Chlorsilber gleich ist 100 Theilen trocknem.

**) Man zieht dazu das Silber zu Draht von einer gewissen Stärke; durch eine Metallscheere, die in bestimmter Entfernung von einer verticalen Metallplatte fest gemacht ist, wird, indem man den Draht gegen jene Platte stützt, immer fast genau 1 Gr. abgeschnitten.

Das Metall wird in eine der erwähnten Flaschen gebracht, und mit 5 — 6 C. C. starker, chlorfreier Salpetersäure *) übergossen.

Durch Erwärmen im Wasserbade ist die Lösung bald beendet, man verjagt die salpetrigsauren Dämpfe durch den oben erwähnten Blasebalg, und stellt die Flasche in den Blechcylinder *G* des Meßapparates.

Das Auflösen muß, um den höchst lästigen Dämpfen der salpetrigen Säure zu entgehen, unter einem gutziehenden Schornsteine vorgenommen werden.

Nun schreitet man zum Abmessen der Normalsalzlösung. Nachdem die Pipette durch Durchlaufenlassen mit derselben ausgespült worden, und die Spitze sorgfältig abgewischt ist, setze man den Zeigefinger auf die untere Oeffnung, öffne den Verbindungshahn in *C* (s. oben), und lasse zugleich die Luft durch Drehung des konischen Lufthahns entweichen, bis die ganze Pipette bis obenhin mit Flüssigkeit angefüllt ist. Nun wird der Verbindungshahn zugedreht, und ebenso bis auf ein Minimum der Lufthahn geschlossen. Das Auge ist in die Höhe der Marke zu stellen, der Zeigefinger wird weggenommen, und das Wischzeug der Spitze genähert. In dem Moment, wo die sinkende Flüssigkeit die Marke im Halse der Pipette berührt, wird durch ein rasches Verschieben *G* statt *F* unter die Pipette gebracht, ehe noch ein weiterer Tropfen Zeit gehabt, sich loszureißen. Durch weiteres Oeffnen des Lufthahns läßt man in einem Strahle den ganzen Inhalt der Pipette ausfließen, vergißt aber dabei nicht, daß der letzte sich allmälig ansammelnde Tropfen nicht mit in die Graduation gehört, und entfernt daher die Flasche sogleich, ehe derselbe Zeit gehabt hat, herabzufallen.

Sobald dies geschehen, wird der angefeuchtete, passende Stopfen auf die Flasche aufgesetzt, und diese in das Schüttelgefäß gebracht. Durch Anfassen beim Ringe und mäßige Stöße nach unten, wird dasselbe in eine stark schüttelnde Bewegung versetzt, und so genügen 1 — 2 Minuten vollständig, um alles Chlorsilber zu coaguliren, so daß über demselben eine vollständig klare Flüssigkeit steht.

Durch gelindes Aufstoßen auf einen Tisch setzt sich das Chlorsilber noch besser zusammen. Um durch den Contrast jede etwaige weiße Trübung erkennbarer zu machen, stellt man die Flasche in eins der schwarz angestrichenen Fächer der Flaschentafel. Ist nun die Normallösung richtig titrirt, so darf weder durch Zusatz von 1 C. C. der Zehntelsalz-, noch der

*) Die Salpetersäure kann auch silberhaltig sein, und daher den Gehalt der Legirung höher finden lassen. Es ist dann bei der Reinigung der Salpetersäure von Chlor, mittelst salpetersauren Silbers und Destillation, etwas Silbersalz mit übergespritzt.

Zehntelsilberlösung eine Trübung entstehen, d. h. die Flüssigkeit weder Silber noch Chlornatrium aufgelöst enthalten. Ganz derselbe Weg muß bei der Analyse von Silberlegirungen ꝛc. verfolgt werden. Da jedoch Versuche gezeigt haben, daß nicht alle Theile einer Barre ꝛc. gleich zusammengesetzt zu sein pflegen, so macht sich die Bereitung einer mittleren Probe nöthig.

Besonders an der Oberfläche findet sich das reinere Silber. Bei Münzen werden mit einem Schlageisen symmetrisch einzelne Stückchen ausgeschlagen; Barren werden in Blechschüsseln gelegt, an verschiedenen Seiten angebohrt, und die Bohrspähne alsdann gesammelt. Von Geräthschaften müssen freilich, um die Form nicht zu verderben, gerade die Stückchen genommen werden, die der Silberarbeiter zur Probe stehen gelassen hat. Wie man leicht einsieht, kann auf dem beschriebenen Wege nur dann eine völlig genaue Analyse erzielt werden, wenn fast genau so viel der Legirung zur Analyse kommt, als 1 Gr. reines Silber enthält. Bei Münzen, deren Gehalt nur unbedeutend schwanken darf, ist dies leicht zu erreichen. Bei völliger Unkenntniß aber des annähernden Silbergehaltes muß man denselben durch den Probirstein, durch die Kupellation oder durch eine vorläufige Analyse auf nassem Wege mit der Burette zu ermitteln suchen, und danach erst die Probe zur genauen Bestimmung abwiegen. Die Proportion a% : 100% = 1,000 Gr. : x Gr. oder Tabellen geben für jeden Procentgehalt das nöthige Gewicht der Legirung.

Diese abgewogene Menge wird in Salpetersäure aufgelöst, und 100 C. C. der Normalsalzlösung zugesetzt. Diese entsprechen 1,000 Gr. reinem Silber. Es können alsdann zwei Fälle eintreten.

a. Wir haben mehr als 1,000 Gr. Silber in der abgewogenen Menge.

Zu der durch Schütteln geklärten Legirung setzt man 1 C. C. der Zehntelsalzlösung hinzu. Erfolgt hierdurch eine Trübung, so schüttelt man, läßt absetzen, und fügt von Neuem 1 C. C. Zehntelsalzlösung zu. Erneuert sich die Trübung, so wird auf diese Weise fortgefahren, bis der letzte Cubikcentimeter unwirksam bleibt. Alsdann, kann man annehmen, ist auch der vorletzte nur zur Hälfte wirksam gewesen. Da nun jeder Cubikcentimeter Zehntelsalzlösung gleich ist 0,001 Gr. Ag, so erhält man, wenn a C. C. verbraucht worden sind, (a — 1,5) 0,001 Gr. Ag.

Ist a = 4, so enthält die abgewogene Menge Legirung 0,0025 Gr. Ag mehr als einen Gramm = 1,0025 Gr. Ag.

b. Wir haben weniger als 1,000 Gr. reines Silber.

Alsdann bleibt die Flüssigkeit auf Zusatz von 1 C. C. Zehntelsalzlösung klar. Dieser wird durch 1 C. C. Zehntelsilberlösung zerstört, der natürlich nicht mitgerechnet wird. Jetzt wird ganz so wie oben mit dem

Zusatz von Zehntelsilberlösung verfahren. Sind davon a = 4 C.C. verbraucht worden, so haben wir (a — 1,5) 0,001 Gr. = 0,0025 Gr. Silber abzuziehen von 1,000 Gr. Die abgewogene Menge Substanz enthält daher 0,9975 Gr. Ag. Habe ich daher 1,150 Gr. Legirung abgewogen, so enthält dieselbe im ersten Falle 87,17%, im zweiten 86,74% reines Silber.

Tabellen erleichtern auch diese Procentberechnung bedeutend.

In größeren Instituten, wie z. B. in der Pariser Münze, werden immer 12 Analysen gleichzeitig gemacht; dazu die Eintheilungen des Schüttel=Apparats, der Flaschentafel, die Nummern der Flaschen und ihrer Stopfen.

Von fremden Metallen enthalten die Legirungen des Silbers in den allermeisten Fällen nur Kupfer, welches die Operation nicht im Mindesten stört. Ist Blei in irgendwie bedeutender Menge vorhanden, so muß zur Kupellation gegriffen werden, weil das Chlorblei auch ziemlich unlöslich in Wasser ist. Zinn bleibt beim Auflösen in Salpetersäure als unlösliches Zinnoxyd zurück. Gold, das in geringen Mengen häufig im Silber vorkommt, wird nicht von der Salpetersäure angegriffen. Es erscheint als ziemlich schweres, braunes Pulver, und wird meist vernachlässigt. Schwefelsilber, das mit demselben leicht verwechselt werden kann, indem es auch nicht, wenigstens nicht im Marienbade, von der Salpetersäure angegriffen wird, ist flockiger und schwärzer. Es wird durch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure sogleich zum Verschwinden gebracht. Quecksilber endlich bereitet einige Schwierigkeiten. Hat man eine Silberlegirung, die nur Spuren jenes Metalls enthält, so klärt sich doch die Lösung derselben, mit Kochsalz gefällt, durchaus nicht beim Schütteln, und es wird so die Vollendung der Analyse unmöglich gemacht. Außerdem erkennt man das Vorhandensein des Quecksilbers daran, daß sich das Chlorsilber nur äußerst langsam oder gar nicht im Sonnenlichte schwärzt. Levol hat eine Methode angegeben, welche dessenungeachtet erlaubt, den nassen Weg auch in diesem Falle beizubehalten. Zu der salpetersauren Lösung der Legirung setzt er Ammoniak im Ueberschuß (25 C.C.), dann die Kochsalzlösung und endlich Essigsäure, gleichfalls im Ueberschusse. Auch kann man gleich essigsaures Ammoniak oder essigsaures Natron zur salpetersauren Lösung hinzubringen. Nur muß alsdann sogleich die Fällung durch die Normalsalzlösung erfolgen, damit nicht essigsaures Silber herauskrystallisirt. Nun klärt sich die Flüssigkeit durch Schütteln und die Analyse kann durch Zehntellösungen vollendet werden.

Früher glaubte man die hindernde Einwirkung des Quecksilbers in der Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, und in der nun erfolgenden Fällung von Quecksilberchlorür suchen zu müssen. Aber selbst nach der Zerstö=

rung der salpetrigen Säure und der Oxydation des Quecksilberoxyduls durch übermangansaures Kali, blieben dieselben Fehler unverändert. Es scheint, als ob das Quecksilber im Bestreben, Quecksilberchlorid zu bilden, vor dem Silber sich eines Theils des Chlors bemächtigte, und dann in Verbindung mit Chlorsilber niederfiele. Es scheint dann, als ob das Aushülfsmittel von Levol so wirkte, daß sich eine schwer zersetzbare Quecksilberoxyd-Ammoniakverbindung bildete. Wie stimmt dies aber mit der gleich guten Wirkung des essigsauren Natrons? Es scheint wirklich nur die Abwesenheit freier Mineralsäure nothwendig zu sein.

Daß die Bestimmung des Chlors durch eine titrirte Silberlösung auf dem umgekehrten Wege, wie bei obiger Bestimmung, möglich ist, hat Pelouze durch seine Atomgewichtsbestimmungen mittelst der Analyse der Chlormetalle bewiesen.

Nachträge.

---

§. 1.

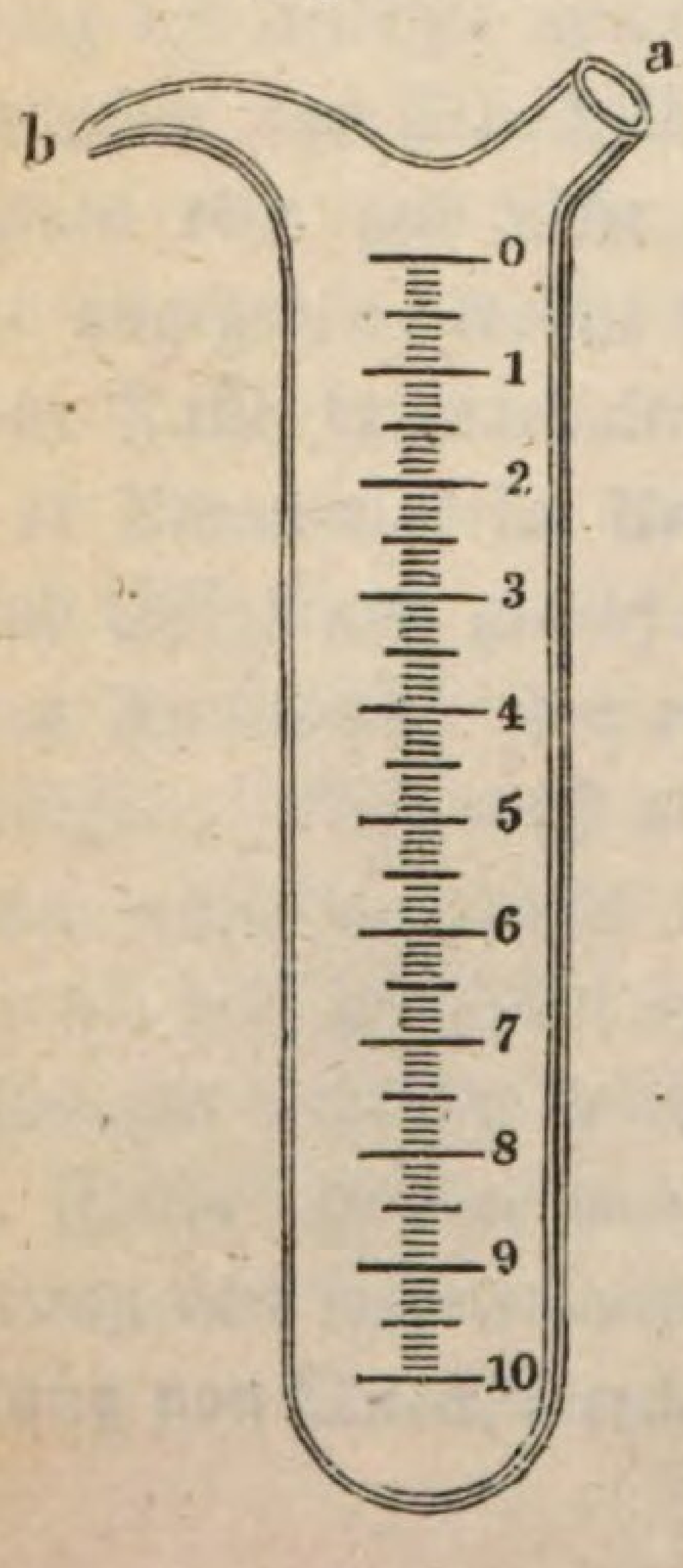
Neue Bürette.

Von den zu den Maaßanalysen neu angegebenen Apparaten ist eine sehr zweckmäßig eingerichtete Bürette zu erwähnen, die ich zuerst in dem Laboratorium des Herrn Geh. Rath Mitscherlich in Berlin zu sehen Gelegenheit gehabt habe.

Sie zeigt beistehende Form beiläufig in $1/_5$ der natürlichen Größe.

Die Bürette ist vom Nullpunkte abwärts in ganze und Zehntelcubikcentimeter, wie gewöhnlich, eingetheilt. Anstatt der am Boden seitlich angelötheten engen Röhre dient der Schnabel *b* zum Ausgießen und die Oeffnung *a* zum Einfüllen. Auf diese Art ist neben der leichten Zerbrechlichkeit auch das so unangenehme Verschließen der Ausgußöffnung durch einen adhärirenden Tropfen vermieden, das, wie bekannt, bei zu hastigem Neigen der Bürette so oft schon ein Verschütten der titrirten Flüssigkeit veranlaßt, und damit schon so manche Analyse verdorben hat. Endlich dürfte auch die Graduirung sich genauer ausführen lassen. Durch die kleine Eingußöffnung *a* wird keine irgend wesentliche Verdunstung stattfinden können, besonders, wenn man sie so einrichtet, daß sie etwa durch einen eingeschliffenen Glaspfropfen verschließbar ist.

Fig. 20.



Sättigungsanalysen.

§. 2.

Bestimmung des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia in Mergel, Kalkstein u. s. w.

a. Nach Bineau.

Die Wirksamkeit des Mergels, die Wichtigkeit desselben für die Agricultur ist seit langer Zeit durch die Erfahrung anerkannt. Bei der großen Verschiedenheit, welche dieses Gemenge von kohlensaurem Kalk und Thon in seiner Zusammensetzung zeigt, ist es von Wichtigkeit, den ersteren rasch und genau bestimmen zu können.

Unsere Agriculturchemiker haben zur Bestimmung desselben größtentheils die Menge der Kohlensäure aus dem Verluste beim Uebergießen mit Säure zu ermitteln gesucht, und sich in mehr oder minder geistreichen Modificationen des Princips von Fresenius und Will bewegt.

Bineau hat nunmehr eine acidimetrische Methode angegeben, welche ihrer Einfachheit wegen empfohlen zu werden verdient, und natürlich auch zur Analyse von Kalkstein, Dammerde und anderen kalkhaltigen Substanzen angewendet werden kann. Durch eine sinnreiche Modification ist es ihm auch gelungen, die Magnesia, wenn sie neben dem Kalke in irgend bedeutenderer Menge vorkommt, zu bestimmen. Was freilich den in Wasser gelösten Kalk anbelangt, so möchte das Verfahren von Clark (siehe unten §. 17) wegen seiner großen Genauigkeit den Vorzug verdienen.

Das Verfahren ist nun folgendes: Man wiegt von der zu untersuchenden Substanz das Aequivalent des kohlensauren Kalks (also 5,000 Gr.) ab, bringt es in Papier eingeschlagen oder mittelst eines Trichters in eine tubulirte Retorte und übergießt mit 100 C.C. einer titrirten Salzsäure, die im Liter 36,4 Gr. reine Salzsäure (1 Aeq.) enthält. Die concentrirte Salzsäure der Preuß. Pharmacopöa enthält bei einem specifischen Gewichte von 1,120 circa 24,4% reines salzsaures Gas.

Man hat demnach fast genau 150 Gr. derselben abzuwiegen (oder 133,8 C.C. abzumessen) und auf ein Liter zu verdünnen, um die gewünschte Normalsäure zu erhalten. Jedenfalls aber muß man sie vor der Anwendung mit der unten zu erwähnenden Normalalkalilösung in Uebereinstimmung bringen, so daß sie ein gleiches Volumen derselben vollständig sättigt.

Beim Uebergießen mit Salzsäure braust der Mergel sehr stark auf, und man muß daher eine ziemlich geräumige Retorte wählen, kann indeß immer durch Zufügen weniger Tropfen Aether dem Uebersteigen vorbeugen.

Nachdem man nun eine Vorlage angefügt und den Tubulus verschlossen hat, erwärmt man gelinde im Sandbade, bis alles Aufbrausen aufgehört hat. Die wenigen Tropfen, die in die Vorlage übergegangen sind und kaum sauer reagiren werden, vereinigt man mit dem Inhalte der Retorte in einem geräumigen Becherglase, spült mit destillirtem Wasser sorgfältig nach und färbt mit etwas Lackmustinctur oder einem weingeistigen Auszuge von Campecheholz. Dieser letztere wird selbst durch sauren kohlensauren Kalk violett blau gefärbt.

Man muß ferner eine Normalalkalilösung vorräthig halten. Am besten wählt man dazu Aetznatron, von dem im Liter 40,2 Gr. (1 Aeq.) Natron enthalten sein müssen.

Wegen des wechselnden Wassergehaltes dieser Substanz ist es nicht möglich, durch Abwiegen den richtigen Titre zu erhalten. Sehr leicht erhält man ihn durch Prüfung mit einer Normalschwefelsäure (49 Gr. Schwefelsäurehydrat im Liter). Gleiche Volumina der Säure und der Alkalilösung müssen sich genau neutralisiren; alsdann stimmt auch die erwähnte Normalsalzsäure hiermit überein. Kohlensaures Natron, das freilich ein genaues Titriren durch Abwiegen gestattet, eignet sich weniger hierzu, da der Farbenwechsel nicht so plötzlich eintritt.

Man fügt von der Normalnatronlösung so lange zu der Mergelauflösung hinzu, bis die Farbe in's Blaue übergeht.

Wäre nun der abgewogene Mergel reiner kohlensaurer Kalk, so würde die Salzsäure vollständig gesättigt sein, und der erste Tropfen Alkali würde das Lackmus bläuen. Da dies nicht der Fall, da ein Theil desselben durch Thon, Feuchtigkeit ꝛc. vertreten ist, so werde ich irgend ein Volumen a, z. B. 50 C.C., der Aetznatronlösung zur Neutralisation des Restes der Salzsäure bedürfen, und ich habe demnach in der vorliegenden Substanz $100 - a = 100 - 50 = 50\,\%$ kohlensauren Kalk. Will ich die Magnesia besonders bestimmen, falls sie in irgend größerer Menge vorhanden ist, so versetze ich die Flüssigkeit mit überschüssiger Zuckerlösung.

Der kaustische Kalk, der sonst durch die Natronlösung gefällt werden würde, verbindet sich damit, und bleibt aufgelöst, während die Magnesia durch das Aetznatron ziemlich vollständig niedergeschlagen wird.

Das Natron zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, und wenn es auch begreiflicherweise einerlei ist, ob kohlensaure Magnesia oder Magnesiahydrat fällt, so könnte man doch fürchten, daß auch kohlensaurer Kalk sich dem Niederschlage beimengte, wenn nicht glücklicherweise derselbe gleichfalls in ziemlich großer Menge in Zucker löslich wäre *). Man fügt

*) Ein Theil Kalk verbindet sich mit ungefähr 6 Theilen Zucker, in 5 Gr. reinem kohlensauren Kalk sind 2,8 Gr. Kalk enthalten. Diese bedürfen zu ihrer vollständigen Lösung demnach 16,8 Gr. Zucker. Es genügt daher vollständig, wenn

nunmehr noch so lange von der titrirten Natronlösung hinzu, bis keine Fällung von Magnesia mehr erfolgt.

Da es aber bei dem gallertartigen Zustande des Niederschlages schwierig sein dürfte, diesen Punkt zu beobachten, so wird man wohl thun, lieber einen kleinen Ueberschuß anzuwenden, die gefällte Magnesia alsdann abzufiltriren und im Filtrat das freie Natron, (oder die äquivalente Menge Zuckerkalk), durch Zufügen der Normalsalzsäure zu ermitteln. Habe ich z. B. 10 C. C. zur Magnesiafällung verbraucht, so beträgt der Gehalt an kohlensaurer Magnesia, da dieselbe ein anderes Aequivalentgewicht als der Kalk hat, nicht gerade 10%, sondern in dem Verhältnisse 50 : 42 weniger also 8,2% (das Aequivalent des $CaO + CO^2$ ist = 50 und das Aequivalent des $MgO + CO^2$ ist = 42), und wenn ich dieselben von den oben gefundenen 50% abziehe, so bleiben mir für den kohlensauren Kalk 41,8% zurück. Sollte ich vielleicht zu viel Natronlösung zugefügt haben, z. B. 15 C. C., so würde ich, um das Filtrat wieder zu neutralisiren, wiederum 5 C. C. Normalsalzsäure gebrauchen:

$$15 - 5 = 10 \text{ C. C.} = 8{,}2\% \text{ kohlensaure Magnesia.}$$

Thonerde und Eisenoxyd sind ohne wesentlichen Einfluß auf das Resultat, da sie durch so schwache Salzsäure nur spurweise gelöst werden dürften. Kohlensaures Eisen und Manganoxydul, die sich leicht in Salzsäure lösen, machen die Analyse ungenau.

Was nun die Bestimmung des kohlensauren Kalks im Wasser anbelangt, so schlägt Bineau vor, die Salzsäure unmittelbar zuzusetzen und die Kohlensäure durch schwaches Erwärmen zu verjagen. Man wird hierbei wohlthun, wenigstens 50 C. C., also die 10fache Menge Wasser anzuwenden und vielleicht bloß 10 C. C. Salzsäure = 0,364 Gr. zuzufügen, auch die Natronlösung auf das Zehnfache zu verdünnen.

Ein Wasser, welches 1% kohlensauren Kalk, bei obiger Menge also 0,500 Gr., enthält, wird wohl kaum vorkommen; daher genügt die angewendete Menge Salzsäure vollständig. Wende ich Zehntelnatronlösung an, so entsprechen 100 C. C. derselben der obigen Menge Kalk. Werde ich also von letzterer 80 C. C. zur Nachsättigung bedürfen, so werden in dem Wasser $100 - 80 = {}^{20}/_{10000}$ oder 0,2% kohlensaurer Kalk enthalten sein.

Bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien und anderen alkalisch reagirenden Substanzen, z. B. Schwefelnatrium, muß man den kohlensauren Kalk durch Kochen fällen, abfiltriren und nun mit Salzsäure behandeln, worauf man wie oben verfährt.

Wie schon gesagt, giebt das Clark'sche Verfahren (siehe unten §. 17) viel genauere Resultate, und bestimmt außerdem noch den Kalk und die Magnesia, die an stärkere Säure als die Kohlensäure gebunden sind.

man 50 C. C. einer Zuckerlösung zufügt, die im Liter 336 Gr. Zucker enthält.

b. Nach Gueranger.

Schon in der ersten Ausgabe dieses Werkchens (S. 32) erwähnte ich die Methode der Säureprüfung mittelst Einlegen eines gewogenen Stückchens Marmor in die Säure und Zurückwiegen desselben, nachdem das Aufbrausen vollständig aufgehört hat. Die Anwendung dieses Verfahrens zur Mergelanalyse liegt nahe. Die Anweisung dazu, die Gueranger giebt, eignet sich zu annähernden Bestimmungen recht gut. Man soll 20 Gr. käufliche Salzsäure abwiegen und mit 40 Gr. Wasser verdünnen, alsdann halbiren und in zwei gleich große Trinkgläser schütten. In das eine bringt man 5 Gr. des zu untersuchenden Mergels, und in das andere ein abgewogenes Stück Marmor von ungefähr 10 Gr. Gewicht, das man vorher in einem eisernen Löffel über einer Weingeistlampe gut ausgetrocknet hat. Nachdem das Aufbrausen in beiden Gläsern aufgehört, nimmt man den rückständigen Marmor heraus, und wiegt ihn nach dem Ausglühen von Neuem. Der Gewichtsverlust ergiebt die Menge kohlensauren Kalks, welcher zur Sättigung der 30 Gr. Salzsäure nöthig ist. Es ist dies also eigentlich nur eine Titrirung derselben, und bei einer Reihe von Mergelanalysen braucht man sie nur ein- für allemal zu machen. In diesem Falle wird man auch gut thun, die Säure abzumessen, und kann dann unmittelbar 100 C. C. der vorher beschriebenen Normalsäure anwenden. Man hat hierbei den Vortheil, die Waage nicht mit zu viel Gewicht belasten zu müssen, und kann sich zum Abwiegen des Marmors einer kleinen Apothekerwaage mit Vortheil bedienen.

Die Säure in dem anderen Glase wird noch nicht vollständig gesättigt sein; wirft man also das erwähnte Stückchen Marmor wieder hinzu, so wird ein erneutes Aufbrausen, eine neue Auflösung stattfinden. Nachdem auch dieser Theil der Säure seine Wirkung gethan hat, wird der Marmorrest nochmals gewogen, und die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Verluste ergiebt den Kalk, der in der untersuchten Substanz enthalten war.

Angenommen, es habe der Marmor das erste Mal 5 Gr., das zweite Mal 1,6 Gr. verloren, so sind in den untersuchten 5 Gr. Mergel 3,4 Gr. kohlensaurer Kalk = 68% und 1,6 Gr. fremde Substanz = 32% enthalten. Das Verfahren ist einfach, aber wegen der schweren Auflöslichkeit des Marmors zeitraubend.

§. 3.

Bestimmung der Säurenmengen in Salzen nach Roucher.

Dies Verfahren besteht darin, daß man eine abgewogene Menge des Salzes mit einer titrirten Natron- oder Aetzkalilösung, die natürlich im

Ueberschuß angewendet werden muß, versetzt, und nachdem die entstandenen Niederschläge abfiltrirt sind, den gebliebenen Rest von Alkali durch Sättigung mit einer Normalsäure bestimmt. Daß dieses Verfahren nur in wenigen Fällen anwendbar sein kann, ergiebt sich unter Anderem auch daraus, daß manche Oxyde bei ihrer Fällung sowohl Säure als Alkali in wechselnden Verhältnissen mit niederreißen; ich erwähne nur das Kupferoxyd.

Bei reinen Ammoniaksalzen muß man bis zur Verjagung des Ammoniaks kochen, weil das Ammoniak gerade so viel Säure sättigt, als die äquivalente Menge des dasselbe verdrängenden Natrons.

Bei den jetzt so häufig im Handel vorkommenden Gemengen von Ammoniak- und Kalialaun würde man aus der Differenz zwischen zwei Bestimmungen, von denen die eine in der Kälte, die andere, nachdem durch Kochen das Ammoniak verjagt, ausgeführt würde, leicht ersehen können, wie viel von dem letzten Atom Schwefelsäure an Ammoniak, wie viel an Kali gebunden wäre.

§. 4.

Ammoniakbestimmung nach Schlösing.

Schlösing, von dem ich schon im ersten Theile der Maaßanalysen die Bestimmung des Nikotins erwähnte, hat eine Methode angegeben, um das Ammoniak zu bestimmen, wenn auch neben demselben Substanzen vorkämen, welche durch Kochen mit Alkalien zerlegt werden, und aus ihren Bestandtheilen Ammoniak entwickeln würden. Dies ist z. B. bei Untersuchung des Harns auf Ammoniakgehalt von ziemlicher Wichtigkeit. Der in demselben enthaltene Harnstoff zerlegt sich mit kaustischem Alkali zwar ziemlich leicht, aber erst in der Wärme, während die Ammoniaksalze, selbst die Verbindungen desselben mit Kupferoxyd, Silberoxyd und Chlorcalcium, schon bei gewöhnlicher Temperatur fast augenblicklich zersetzt werden, so daß sich freies Ammoniak in der Flüssigkeit auflöst. Bringt man nun diese ammoniakalische Lösung neben eine Schaale mit einem bestimmten Volumen verdünnter Schwefelsäure, deren Titre vorher genau ermittelt worden ist, und verhütet den Luftwechsel durch Bedecken mit einer Glocke, so wird das Ammoniak allmälig vollständig abdunsten und sich mit der Schwefelsäure verbinden. Ermittelt man nun den Rest der freien Schwefelsäure durch Sättigung mit einer Aetznatron- oder Zuckerkalklösung, so findet man aus der Differenz mit dem Normaltitre sehr leicht, wie viel Schwefelsäure von dem abgedunsteten Ammoniak gebunden worden ist, mithin auch die Menge des Ammoniaks. Es ist also ganz die Peligot'sche Stickstoffbestimmung, nur mit den nothwendigen Modificationen in

der Entwickelung des Ammoniaks. Die zu untersuchende Substanz bringt man, nachdem man am besten 1 Aeq. des Ammoniaks, also 0,17, oder bei an Ammoniak ärmeren Substanzen 1,7 Gr. oder 17 Gr. abgewogen hat, in ein rundes, ziemlich weites Glasschälchen und übergießt sie, falls sie in fester Form vorhanden wäre, mit höchstens 25 — 30 C. C. Wasser. Auf diese Schaale wird ein Glastriangel gelegt, und hierauf eine zweite Schaale gestellt, in welche man, je nach der abgewogenen Menge Substanz, 10 oder 100 C. C. der Normalschwefelsäure bringt. Erstere Menge entspräche 0,490 Schwefelsäurehydrat, sie würde durch die abgewogene Menge 0,170 Gr. Substanz, falls dies reines Ammoniak wäre, vollständig gesättigt werden.

Wenn man alsdann zur Nachsättigung sich einer Zehntelnormalnatronlösung bediente, so würden die an 100 fehlenden C. C. derselben die Procente an Ammoniak repräsentiren. Die Berechnung bei Anwendung anderer Gewichts- und Volumenverhältnisse ergiebt sich von selbst. Diese erwähnten beiden Schaalen werden auf einen Porcellanteller gebracht, auf den man einige Linien hoch Quecksilber gießt, und eine nicht zu große Glocke darüber gedeckt.

Indem man diese letztere an der einen Seite etwas lüftet, gelingt es leicht, eine mit starker Kalilauge oder Kalkmilch gefüllte, gekrümmte Pipette einzuführen, aus welcher man das Alkali in das Schälchen mit der Substanz fließen läßt, worauf man die Glocke sogleich wieder in das Quecksilber hinabläßt. Man kann auch wohl ein Stückchen festen Kalis an einem Platindrahte über der Schaale aufhängen, das durch die Feuchtigkeit der Luft in der Glocke bald zerfließt und in die Lösung heruntertropft. Bis dahin hat man natürlich genügend Zeit, die Glocke aufzudecken und so jeden Ammoniakverlust zu vermeiden. Nach ungefähr 48 Stunden überzeugt man sich durch Hineinbringen eines angefeuchteten rothen Lackmuspapiers, ob die Luft in der Glocke ammoniakfrei und also die Absorption beendet ist. Je concentrirter die Lösung der Substanz, desto rascher ist dies der Fall, wenn auch die letzten Spuren Ammoniak immer sehr langsam sich verflüchtigen.

Phosphorsaure Ammoniakmagnesia muß in Schwefelsäure aufgelöst und durch Aetznatron oder Aetzkali zersetzt werden. Sind Silber- und Quecksilbersalze beigemengt, so ist es gut, beide Oxyde durch Zumischung von Schwefelkalium zu fällen, weil sie sonst Ammoniak mit niederreißen würden.

Chlorcalcium verzögert in etwas die Ammoniakentwickelung, daher wird man wohl thun, dasselbe vorher durch oxalsaures Kali zu fällen, und das etwas eingedampfte Filtrat anzuwenden. Das angegebene analytische Verfahren, obwohl von unzweifelhaftem Werthe in dem angegebenen Falle,

ist doch zu zeitraubend, um im Allgemeinen zur Ammoniakbestimmung in Anwendung zu kommen.

Oxydations- und Reductionsanalysen *).

§. 5.

Chlorkalk- und Braunsteinprüfung nach L. Müller.

Nach dem sehr richtigen Ausspruche des Herausgebers von Liebig's Annalen, in denen diese Methode zuerst publicirt wurde, ist dies Verfahren sinnreich, aber umständlich, und um nichts genauer als z. B. die Bestimmung mittelst Eisenoxydul und übermangansaurem Kali.

Der Verfasser schließt sich diesem Ausspruche um so mehr an, als in der neueren Zeit sich vielfältig das Bestreben kund gegeben hat, neue Methoden zur Analyse besonders leicht bestimmbarer Körper aufzusuchen, die oft in nichts Anderem, als in der Wahl eines neuen Oxydationsmittels bestehen. Die auf der Oxydation beruhenden Maaßanalysen können begreiflicherweise je nach der Wahl der oxydirenden Substanzen unendlich oft variirt werden, und leider hat der Reiz, eine neue Methode aufgefunden zu haben, oft ganz übersehen lassen, ob sie zweckmäßig, genau und leicht zu handhaben sei. Mögen doch die Kräfte, die hier so nutzlos verschwendet werden, sich lieber auf die Bestimmung der Körper wenden, welche, wie die alkalischen Erden, die Thonerde, das Nickel und Kobalt, bis jetzt noch dieser Art der Analyse sich entziehen.

Die Reaction, auf welche Hr. Müller seine Methode basirt, ist nunmehr folgende:

Setzt man zu Eisenchlorid eine Auflösung von Zinnchlorür, so verschwindet die gelbe Farbe desselben, indem es zu Eisenchlorür reducirt wird. Das Zinnchlorür geht in Zinnchlorid über:

$$SnCl + Fe^2Cl^3 = SnCl^2 + 2\,FeCl.$$

Man kann diese Uebertragung des Chlors durch Zusatz einiger Tropfen Rhodankalium noch erkennbarer machen, indem dasselbe, wie bekannt, mit Eisenoxyd eine blutrothe Farbe giebt, die erst verschwindet, wenn es vollständig zu Oxydul reducirt worden ist.

---

*) In der Anordnung dieses sehr reichhaltigen Capitels habe ich mich nach Möglichkeit an den ersten Theil dieses Werkchens angeschlossen und zuerst die Haloide, dann die Metalle abgehandelt. Die Schwefelsäurebestimmung von mir hängt indessen zu nahe mit der Bleibestimmung zusammen, um nicht an dieser Stelle mit aufgeführt zu werden. Zuletzt folgen einige Bestimmungen von organischen Substanzen.

Wenn man ferner das aus einer gewogenen Menge Braunstein entwickelte Chlor in eine Zinnchlorürauflösung von bekanntem Titre leitet, oder unmittelbar eine abgewogene Menge Chlorkalk zusetzt, so wird dasselbe sich theilweise in Zinnchlorid verwandeln, und man wird im Verhältnisse mehr davon zur Reduction einer bekannten Menge Eisenchlorid bedürfen; durch eine umgekehrte Proportion kann daraus die Menge des vorhandenen Chlors berechnet werden. Auf diese Reaction ist nun folgendes praktische (oder unpraktische) Verfahren aufgebaut: Man verschafft sich zuerst, am besten durch Auflösung von Colcothar in starker Salzsäure, eine reine Eisenchloridlösung, und bestimmt in 50 C.C. derselben durch Fällung mit Ammoniak das Eisenoxyd *). An diesem Eisenchlorid prüft nun Hr. Müller seine Zinnchlorürlösung. Den Chemikern aber ist es bekannt, daß wohl wenig Körper sich so leicht zu oxydiren geneigt sind, als gerade Zinnchlorür. Dies gesteht Hr. Müller auch zu, und räth daher, die Zinnchlorürlösung vor jeder Analyse an dem erwähnten Volumen Eisenchloridlösung zu prüfen.

Nun mißt man in eine 100theilige Bürette das Doppelte der verbrauchten Zinnlösung ab und leitet das aus einer abgewogenen Menge Braunstein durch Kochen mit Salzsäure entwickelte Chlor hinein. Hätten die 50 C.C. der Eisenlösung 1 Aeq. = 0,800 Gr. Eisenoxyd enthalten, so müßte man auch 1 Aeq. MnO^2 = 0,440 Gr. zur Analyse abwiegen, da diese Menge, falls der zu untersuchende Braunstein absolut reines Mangansuperoxyd wäre, genau 1 Aeq. Chlor entwickeln würde, gerade so viel, als das Eisenoxyd an die Zinnlösung abgiebt.

Nachdem die Zersetzung des Braunsteins vollendet, füllt man die Bürette bis zum Nullpunkte mit Wasser an, und mischt durch Umkehren und Schütteln sorgfältig. Von dieser Flüssigkeit fügt man abermals zu 50 C.C. der Eisenchloridlösung so lange hinzu, bis die vollständige Entfärbung der Flüssigkeit die Vollendung der Reaction anzeigt. Es seien hierzu z. B. 70 Theile nöthig gewesen, so werden diese genau so viel Zinnchlorür enthalten, als 50 Theile der unveränderten Lösung. Die 100 Theile der veränderten Lösung entsprechen daher nach dem Ansatze $70 : 50 = 100 : x = 71,4$ Theilen unveränderter Lösung. $100 - 71,4 = 28,6$ sind daher durch das Chlor aus dem Braunsteine in Zinnchlorid verwandelt worden. Die Menge des abgewogenen Braunsteines würde gerade 50 C.C. in Zinnchlorid übergeführt haben, es sind also in Wirklichkeit darin 57,2% MnO^2 enthalten.

Die Analyse des Chlorkalks ist ganz identisch hiermit; da derselbe aber seiner Zusammensetzung nach höchstens 50% Chlor enthalten kann, so

*) Warum nicht lieber das vortreffliche Marguerite'sche Verfahren anwenden? Etwa weil Hr. Müller dasselbe zu ignoriren nöthig hat?

wiegt man auf 1 Aeq. Fe^2O^3 = 0,800 Gr. 2 Aeq. Cl = 0,708 Gr. ab, löst in möglichst wenig Wasser und bringt die Lösung direct in die Bürette. Die Volumtheile, die vollständig in Zinnchlorid übergeführt worden sind, entsprechen dann direct den Procenten an Chlor. Die Umständlichkeit der Rechnung, des doppelten Abmessens, des Einleitens von Chlor, die allemal zu wiederholende Titrirung des Zinnchlorürs lassen diese Methode nicht empfehlenswerth erscheinen.

Die Braunstein- und Chlorkalkprüfung nach Schabus soll bei dessen Eisenbestimmung, von der sie nur eine Anwendung ist, kurz berührt werden. Sie fällt mit der erwähnten analytischen Methode ziemlich in eine Kategorie.

§. 6.

Brombestimmung.

a. Nach Figuier.

Die gewichtsanalytische Bestimmung kleiner Mengen Brommetalle neben einem Ueberschuß von Chlormetallen durch Fällen derselben mit salpetersaurem Silber, Auswaschen, Schmelzen und Wiegen des entstandenen Chlorsilbers, sowie endlich Austreiben des Broms durch einen Chlorstrom und erneutes Wiegen, wo der Verlust, entstanden aus der Differenz des Aequivalentes des weggegangenen Broms und des aufgenommenen Chlors, die Menge des beigemengten Broms zu bestimmen erlaubt, ist umständlich, zeitraubend und nur in der Hand eines geschickten Chemikers als ausreichend genau zu betrachten.

Selbst wenn man durch eine fractionirte Fällung mit einer ungenügenden Menge Silbersolution das Brom zu concentriren sucht *), läßt das Verfahren viel zu wünschen übrig. Figuier hat nunmehr eine Methode angegeben, die bescheidenen Ansprüchen ziemlich gut zu genügen scheint. Er basirt seine Methode auf das Freimachen des Broms durch Chlorwasser, auf die Gelbfärbung der Flüssigkeit durch freies Brom, und auf das Verschwinden derselben durch ein kurze Zeit dauerndes Kochen.

Ein mäßig starkes Chlorwasser, das in einer schwarzen Flasche aufzubewahren ist, wird in eine mit schwarzem Papier eingehüllte Bürette gebracht, die außerdem noch während der Zeit, daß sie nicht gebraucht wird, mit einem Korkpfropfen verschlossen gehalten wird.

*) Nach Fehling's Versuchen soll bei einem Bromgehalte der Substanz von 0,1% 1/5 bis 1/6 der ganzen Silbermenge, bei 0,01% 1/10, bei 0,002% 1/30 und bei 0,001 1/60 genügen. Der Niederschlag muß dann mehrere Tage hinter einander ausgewaschen werden.

Kurz vor Anfang eines Versuchs wird dieses Chlorwasser, da es sich doch trotzdem leicht verändert, mit einer Bromkaliumlösung von bekanntem Gehalte, z. B. 0,100 Gr. Br in 100 C. C. (oder von 1,507 Gr. KaBr im Litre), geprüft, indem man obige 100 C. C. Bromkaliumauflösung in einen nicht zu großen Kolben bringt und denselben über einer Spirituslampe nach Zusatz weniger Tropfen Salzsäure gelinde erwärmt. Man braucht nicht zu fürchten, daß HBr sich in irgend wahrnehmbarer Menge verflüchtige. Nun setzt man das Chlorwasser vorsichtig zu, und nach jedem Zusatze von ungefähr 1 — 2 C. C. kocht man 3 Minuten lang auf, bis sich die Flüssigkeit entfärbt hat. Da das entweichende Brom die Athmungswerkzeuge heftig angreift, so wird man wohl thun, diese Operationen unter einem gut ziehenden Rauchfange vorzunehmen. So fährt man mit abwechselndem Zufügen von Chlor und Entfärben durch Kochen fort, bis durch weiteren Zusatz von Chlorwasser keine Färbung mehr entsteht, was natürlich zuletzt immer sehr viel Aufmerksamkeit erfordert. Der Genauigkeit halber wird man wohl thun, diese Titrirung noch einmal zu wiederholen. Hat man z. B. 100 C. C. Chlorwasser verbraucht, so entspricht ein jeder C. C. 1 Milligramm Brom *). Hierauf nimmt man ein Volumen Mutterlauge oder überhaupt so viel des zu untersuchenden bromhaltigen Körpers, daß darin ungefähr gleich viel Brom wie in den 100 C. C. der Normallösung enthalten ist, was man aus der Färbung durch überschüssiges Chlorwasser ziemlich genau beurtheilen kann.

Die Berechnung ergiebt sich von selbst. Die Gegenwart von Chlormetallen, sowie von wenig freier Säure schadet nichts. Eisenoxydul und Manganoxydul müssen natürlich vorher durch Kali abgeschieden werden. Jod, das nach Figuier nur selten neben Brom vorkommen soll, fällt man durch Chlorpalladium, dessen Ueberschuß durch Schwefelwasserstoff entfernt wird. Letzteres muß natürlich wieder durch langes Auskochen verjagt werden.

Sind der zu untersuchenden Substanz organische Stoffe beigemengt, welche besonders bei Mutterlaugen vorkommen und dieselben stark gelb färben, so soll man sie nach Figuier durch Zusatz einiger Tropfen Brom, Ansäuren der Flüssigkeit und längeres Kochen bis zur völligen Verjagung des freien Broms zerstören. Es ist indessen leicht einzusehen, daß hierbei sich Bromwasserstoff bilden und einen Fehler in der Analyse bedingen muß. Es wäre wohl besser, die Flüssigkeit mit einem kleinen Ueberschuß von Kalihydrat zu verdampfen und schwach zu glühen, wodurch die orga-

*) Diese Titrirung muß unmittelbar der Analyse vorhergehen, und wenn man eine Reihe von Brombestimmungen zu machen hat, so ist es gut, noch eine schließliche Titrirung des Chlorwassers folgen zu lassen und aus dieser und der ersten das Mittel zu ziehen.

nischen Substanzen sicher gestört werden, ohne daß jedoch eine Veränderung im Bromgehalte eintreten kann.

Die erwähnte Methode ist etwas zeitraubend wegen des wiederholten Aufkochens und Abkühlens, die Reaction ist auch nicht sehr empfindlich, da wohl keine Farbe so leicht übersehen wird, als eine schwache Gelbfärbung.

Auf ganz ähnliche Weise will Figuier das Jod durch eine titrirte Bromlösung bestimmen. Da wir indessen für das Jod viel einfachere und genauere Methoden zur Bestimmung kennen, wird man mir erlauben, diesen Vorschlag hier nur kurz zu erwähnen.

b. Colorimetrische Brombestimmung nach Heine.

Diese Methode, welche durch Fehling näher geprüft und für gut befunden ist, beruht auf der Gelbfärbung des Aethers durch freies Brom, und auf der Vergleichung der entstehenden Nüance mit der von normalen ätherischen Bromlösungen.

Man bereitet sich aus je 60 C.C. einer gesättigten Kochsalzlösung und steigenden Mengen von Bromkalium zehn verschiedene Lösungen, deren erste 0,002 Gr. Brom, deren letzte 0,020 Gr. enthält, die also unter einander um 2 Mgr Brom variiren. Zu jeder fügt man ihr gleiches Volumen reinen Aethers und dann so lange Chlorwasser, bis die höchste Intensität der Farbe des Aethers erreicht ist. Zu viel Chlor und zu wenig schaden gleich viel *).

Ganz analog verfährt man mit 60 C.C. der zu prüfenden Mutterlauge, und vergleicht die entstandene Färbung des Aethers der Reihe nach mit den normalen Bromlösungen. Diese Operation muß an einem vor directem Sonnenlichte geschützten Orte vorgenommen werden.

Sollten mehr als 0,020 Gr. Brom in den 60 Gr. Mutterlauge enthalten sein, so wird man bloß 30 C.C. messen und mit dem gleichen Volumen reiner Kochsalzlösung verdünnen. Dieses Verfahren, so einfach es ist, leidet an verschiedenen Mängeln; einmal wird das Brom bei längerem Aufbewahren der Probelösung zersetzend auf den Aether einwirken, wodurch die Färbung allmälig verschwinden dürfte. Zweitens wird es schwierig sein, zu der Mutterlauge, deren Bromgehalt man doch noch nicht kennt, immer die genügende Menge Chlor hinzuzufügen. Den ersteren Uebelstand kann man dadurch beseitigen, daß man sich zehn Normallösungen von dem angegebenen steigenden Bromkaliumgehalte vorräthig hält, und den Aether und das Chlor erst kurz vor dem Versuche hinzufügt.

*) Wenn man einmal weiß, wie viel Volumina des Chlorwassers 0,002 Gr. Brom entsprechen, so ist es leicht zu berechnen, wie viel man davon zu den anderen Lösungen bedarf.

Alsdann wäre es am einfachsten, wenn man sich eine Maaßröhre mit 3 Marken einrichtete. Die unterste repräsentirte 1 Volumen von 60 C.C., bis dahin würden die Kochsalzlösungen abzumessen sein. Eine zweite zeigte an, bis wohin nach Zusatz von mehr oder weniger Chlorwasser mit reinem Wasser aufzufüllen sei, der Raum bis zur dritten Marke faßte alsdann 60 C.C. Aether. Vielleicht wäre es noch besser, diese colorimetrischen Lösungen durch wässerige Auflösungen von Eisenchlorid oder saurem chromsaurem Kali zu ersetzen, die natürlich, wenn sie in ihrer Nüance damit genau übereinstimmten, in genau verschließbare Gefäße gebracht und so auf lange Zeit unverändert aufbewahrt werden könnten.

§. 7.

Jodbestimmung.

a. Nach Golfière Besseyre.

Wird irgend ein Jodmetall, z. B. Jodkalium, mit Chlorwasser oder einer Auflösung von Chlornatron versetzt, so wird durch das erste Atom Chlor das Jod frei gemacht, durch weitere 5 Atome wird aber dieses Jod wieder zu Jodsäure oxydirt.

$$JM + 6\,Cl + 5\,HO = Cl\,M + 5\,Cl\,H + JO^5.$$

Weder das Jodkalium noch die Jodsäure bläuen den Stärkemehlkleister, dies thut bloß das freie Jod. Versetze ich also eine Auflösung, welche auch nur Spuren von Jodmetallen enthält, mit etwas verdünntem Stärkekleister, und füge alsdann eine titrirte Chlornatronlösung hinzu, so wird sich die Flüssigkeit, falls sie neutral oder schwach sauer reagirt, sogleich bläuen und bald den höchsten Punkt der Intensität erreichen. Von nun an verschwindet die Färbung allmälig wieder; indessen muß man das fünffache Volumen der Chlorlösung anwenden, welches man bis dahin gebraucht hat, um die vollständige Entfärbung zu erzielen.

Golfière de Besseyre titrirt seine Chlornatronlösung so, daß 400 C.C. derselben = 0,100 Gr. Jodkalium entsprechen, indessen wäre es vielleicht genügend, wenn 100 C.C. derselben auf eine gleiche Menge gebundenes Jod angewendet würden.

Man bereite sich zuerst eine Auflösung von 1,311 Gr. Jodkalium in einem Liter Wasser und messe davon 100 C.C. ab, die dann genau 0,100 Gr. Jod enthalten werden.

Diese bringe man in einen geräumigen Kolben und versetze sie mit 1 C.C. eines dünnen Stärkekleisters, worauf man nach Zusatz weniger Tropfen Salzsäure die Chlornatronlösung so lange zufügt, bis alle blaue Färbung verschwunden ist. Da die Chlornatronlösung ihren Titer nicht

so rasch verändert, so wird man wohlthun, wenn man sich durch entsprechende Verdünnung die oben angegebene Normallösung wirklich herstellt. Ganz dieselbe Operation wiederhole man mit so viel der zu untersuchenden Substanz, als ungefähr 0,100 Gr. Jod enthält; dies wird man leicht nach der Intensität der Jodreaction beurtheilen können. Bei Varec und Kelp möchten 100 Gr. jedenfalls genügen.

Bei Substanzen, die reicher an Jod sind, z. B. bei dem käuflichen Jodkalium, wird eine concentrirtere Chlornatronlösung anwendbar sein, z. B. eine solche, von der 100 C.C. genau 1 Gr. Jod entsprechen. Wenn man alsdann 1 Gr. Substanz abwiegt, so entsprechen die verbrauchten C.C. genau den Procenten.

Die Verbindungen des Jods mit schweren Metalloxyden werden sich meistentheils durch Kochen mit Kali zerlegen lassen, so daß im Filtrat nur Jodkalium zur Bestimmung kommt. Sie sind überdies in der Technik von wenig oder gar keinem Interesse.

Das reine Jod kommt jetzt bei seinem hohen Preise im Handel vielfältig mit Graphit u. s. w. verfälscht vor; diese unorganischen Beimengungen sind freilich leicht durch Verdampfen des Jods nachzuweisen und durch Wiegen zu bestimmen; schwieriger ist es, eine Beimengung von Feuchtigkeit zu erkennen, und das vorgeschlagene Zusammenreiben des Jods mit einer abgewogenen Menge Quecksilber und Verjagen des Wassers durch Austrocknen möchte etwas zeitraubend und ungenau sein. Besser ist es, nur das reine Jod zu bestimmen und zu bezahlen.

Die Analyse kann hier ganz auf dieselbe Weise durchgeführt werden, nur daß man natürlich, da hier das Jod schon frei ist, statt 6 Aequivalente Chlor nur 5 Aequivalente braucht.

$$J + 5\,Cl + 5\,HO = 5\,ClH + J^5.$$

Man braucht daher auf 0,100 Gr. Jod nur 83,3 C.C. der Normalchlornatronlösung, oder was einfacher ist, 100 C.C. derselben entsprechen 0,120 Gr. freiem Jod. Wenn man daher 1,200 Gr. Jod abwiegt, so entsprechen die verbrauchten C.C. genau den Procenten *).

Das abgewogene Jod kann man in etwas kaustischem Kali auflösen und durch Zufügen von überschüssiger Salzsäure aus der Lösung wieder frei machen.

Die Jodsäure kann zwar durch Schmelzen mit etwas überschüssigem Aetzkali unter Entwickelung von Sauerstoff in Jodkalium übergeführt werden, indessen kann man auch ebenso gut eine reducirende Substanz, z. B. unterschwefligsaures Natron, in Wasser auflösen und aus einer

*) Man wird dies selten thun, da durch das zeitraubende Abwiegen zu viel Jod verdampft und die Waage angreift.

Bürette so lange hinzufügen, bis die blaue Färbung der Stärke diesmal aber durch Bildung von Jodwasserstoffsäure verschwunden ist. Ueber die Anwendung und Titrirung dieser Lösung siehe unten meine Jodbestimmungsmethode.

b. Bestimmung des Jods nach dem Verfasser.

Wenn ich die nachfolgende Methode der Jodbestimmung als die absolut beste hinstellen wollte, so würde ich in Verlegenheit sein, dies zu motiviren; indessen glaube ich dennoch, sie mit gutem Gewissen empfehlen zu können, da sie einfach und genau ist, da sie ferner sich auf das vortreffliche maaßanalytische Reagenz, das übermangansaure Kali zurückführen läßt, und da sie endlich in sich selbst ein Mittel der Controle bietet.

Ueberhaupt scheint es mir von Wichtigkeit, möglichst viele maaßanalytische Methoden auf ein und dasselbe Reagenz zurückzuführen, das auch in dem kleinsten Ueberschusse erkennbar und dessen Titre, an und für sich ziemlich constant, sich auf eine rasche und genaue Weise rectificiren läßt.

Alle diese Bedingungen erfüllt das übermangansaure Kali, und ich habe daher meine weiter unten zu erwähnende Bestimmungen des Kupfers, des Bleies, der Schwefelsäure und des Zinks sämmtlich ebenfalls darauf zurückgeführt.

Dies hat den großen Vortheil, nur eine und dieselbe Flüssigkeit einmal bereiten und titriren zu müssen und bei den Bestimmungen einfach auf die Aequivalentzahlen recurriren zu können. Meine Jodbestimmung basirt sich nunmehr auf folgende Reactionen.

Bringe ich Jodwasserstoff oder irgend ein Jodmetall, nach der Ansäuerung mit Salzsäure, mit reinem von Salpetersäure und Eisenoxydul freiem Eisenchlorid im Ueberschuß zusammen, so wird sich dasselbe damit in Eisenchlorür, Salzsäure und freies Jod zerlegen.

$$Fe^2Cl^3 + JH = ClH + 2FeCl + J.$$

Diese Zerlegung geschieht vollständig selbst bei Gegenwart von Chlormetallen.

Die Materialien zum Eisenchlorid, Eisenoxyd und rohe Salzsäure sind so billig, daß ich diese analytische Reaction den Jodfabrikanten nicht dringend genug empfehlen kann. Jodchlorid, was bei dem jetzigen Verfahren so leicht entsteht, kann sich natürlich in diesem Falle nicht bilden.

Das Jod verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Kochen vollständig und kann in einer verdünnten Kalilauge leicht aufgefangen werden.

Wenn man nunmehr in der rückständigen Flüssigkeit mittelst einer titrirten übermangansauren Kalilösung das entstandene Eisenchlorür bestimmt, so wird man nur für je 2 Aeq. gefundenes Eisen = 56, 1 Aeq.

Jod = 126 zu rechnen haben, um die Menge des enthaltenen Jods sogleich zu finden.

Wenn man also 1 Aeq. J, z. B. 126 Gr., von dem auf Jod zu untersuchenden Varec oder Kelp abwiegt und die Chamäleonlösung so titrirt, daß 0,56 Gr. Eisen durch 100 C. C. derselben aus Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt werden, und sie demnach 1,26 Gr. Jod entsprechen, so wird man für jeden verbrauchten C. C. der Chamäleonlösung 0,01% Jod zu rechnen haben.

Wiegt man von einem jodreicheren Körper 12,6 Gr. ab, so entspricht der C. C. = 0,1%.

Wiegt man endlich 1,26 Gr. käufliches Jodkalium ab, so entspricht der C. C. 1% Jod.

Man kann diese Zersetzung in einem Kolben vornehmen und das Jod frei entweichen lassen. Man wird alsdann gut thun, von Zeit zu Zeit mittelst eines mit Stärkekleister bestrichenen Papiers zu prüfen, ob die Dämpfe noch Jod enthalten, dann aber zur Maaßanalyse selbst stark mit kaltem Wasser zu verdünnen.

Will man aber das Jod besonders bestimmen, so muß man die Zerlegung in einer tubulirten, mit Glasstöpsel verschlossenen Retorte vornehmen, deren Hals man in einen Kolben mit verdünnter Kalilösung leitet, welche das Jod sehr rasch absorbirt, besonders wenn man von Zeit zu Zeit den Kolben umschwenkt. 6 Aeq. Jod geben dabei KaO, JO^5 und 5 KaJ. Wird aber alsdann Säure zugesetzt, so werden sich die 5 Aeq. JH und das 1 Aeq. JO^5 mit einander wieder in 6 Aeq. Jod und 5 Aeq. HO zerlegen, sämmtliches Jod wird wieder frei werden.

Nun zerlegt sich freies Jod mit unterschwefligsaurem Natron auf folgende Weise:

$$2\,NaO,\ S^2O^2 + J = JNa + NaO,\ S^4O^5$$ (tiefschwefelsaures Natron).

Macht man sich also eine titrirte Auflösung von krystallisirtem unterschwefligsauren Natron, und zwar 2 Aeq. desselben = 24,84 Gr. auf ein Litre, so werden 100 C. C. dieser Flüssigkeit 1 Aeq. oder 1,26 Gr. Jod entsprechen.

1 C. C. also bei Anwendung von 126 Gr. Substanz = 0,01%.
» » » » » 12,6 » » = 0,10 »
» » » » » 1,26 » » = 1 »

Man kann diese Auflösung, die sich freilich allmälig verändert, mit einer Auflösung von 1,26 Gr. reinem Jod in einem Litre Alkohol oder Kali titriren.

Nachdem man diese Normallösung bereitet hat, fügt man sie zu der mit Salzsäure sauer gemachten Flüssigkeit, welche zur Absorption des Jods

gedient hat, nachdem man eine kleine Quantität sehr verdünnten Stärkekleister zugegeben hat, bis sich die dadurch blau gewordene Flüssigkeit auf einmal entfärbt. Wenn man nur sehr wenig Stärkekleister (am besten gleich zur alkalischen Flüssigkeit) zufügt, so wird sich die Flüssigkeit grünlich braun färben und sich durch fein vertheiltes Jod trüben.

Dies ist von Vortheil, indem man so ein Analogon der so empfindlichen Teinte de passage bei der Margueriti'schen Eisenprobe erhält. Die Flüssigkeit hellt sich durch Auflösen des Jods allmälig auf und wird endlich rein hellblau. Dann sind nur wenig Tropfen nöthig, um die Reaction zu vollenden, und man kann dies alsdann, wenn man will, mit Zehntellösungen wie bei Silber thun. Diese beiden neben einander auszuführenden Analysen müssen genau mit einander übereinstimmen, und man muß von beiden das Mittel nehmen, wenn die Differenz nicht zu bedeutend ist.

Diese Methode ist besonders zu Analysen des Varec und der Kelpsorten, der Mutterlauge von Salinen und endlich des käuflichen Jodkaliums bestimmt.

Sollten neben den Jodmetallen Eisenoxydul und andere reducirende Substanzen vorkommen, so kann man natürlich nur die zweite Methode anwenden.

Ebenso bei der Analyse von freiem Jod, das man abwiegt, in Kali löst, mit Salzsäure versetzt und dann analysirt. Alle Verbindungen des Jods mit oxydirenden Substanzen werden am besten mit einem Ueberschuß von Kali eingedampft und geglüht und dadurch in Jodkalium verwandelt.

c. Jodbestimmung nach Rabourdin (colorimetrisch).

Dieses Verfahren, das der Brombestimmung nach Heine ganz analog ist, unterscheidet sich nur dadurch, daß das Jod in Chlorform gelöst wird, welches dadurch eine intensiv violette Farbe erhält. Es entzieht selbst einer sehr schwachen wässerigen Lösung alles Jod. Ist das Chloroform ätherhaltig, so ist die Farbe mehr weinroth. Um z. B. das Jod im Leberthran zu bestimmen, wiegt Rabourdin 50 Gr. desselben ab, bringt ihn in ein eisernes Gefäß und erhitzt ihn mit 5 Gr. Kalihydrat und Wasser bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz. Die Kohle wird mit möglichst wenig Wasser ausgelaugt und die Lösung, falls es nöthig, noch etwas abgedampft und dann mit concentrirter Schwefelsäure und 10—12 Tropfen Salpetersäure vermischt. Damit sich dabei kein Jod verflüchtige, ist es nothwendig, das Gefäß durch Einstellen in kaltes Wasser abzukühlen. Das frei gemachte Jod wird durch Schütteln der Lösung mit 4 Gr. Chlorform aufgenommen und die Farbe der erhaltenen violetten Schicht mit den Normallösungen von steigendem Jodgehalte verglichen.

Wie letztere bereitet werden, ergiebt sich aus dem, was bei der Brombestimmung angegeben worden ist.

§. 8.

Eisenbestimmung nach Schabus und Penny.

Beide Herren haben unabhängig von einander sich zur Bestimmung des Eisens einer titrirten Auflösung von saurem chromsauren Kali bedient. Sie führen als Grund, welcher sie diese Lösung der von Marguerite angegebenen Chamäleonlösung vorziehen läßt, die leichte Zersetzbarkeit der letzteren, sowie die Schwierigkeit ihrer Darstellung an. Wenn man indessen die von mir angeführte, von Pelouze angegebene Darstellungsweise befolgt, so ist letzterer Einwurf ohne alles Gewicht. Mit einem Tag Arbeit kann man sich auf sehr lange Zeit hin mit Reagenz versorgen, und wenn man alsdann die mit der Flüssigkeit gefüllte Flasche mit einem gut eingeschliffenen Glasstopfen verschließt, so verändert sich ihr Titre sehr unbedeutend. Bei einer vier Wochen dauernden Reihe von Eisenanalysen entsprachen im Anfang derselben 17,5 C.C., am Ende 17,8 C.C. einem Gewicht von 0,280 Gr. Eisendraht. Die Unreinheit des Eisendrahtes bietet viel eher ein Hinderniß. Wenn man indeß den feinsten Draht anwendet, so braucht man statt 1 Gr. reines Eisen nur 1,005 Gr. abzuwägen, um höchstens um 1 oder 2 Mgr. von der Wahrheit abzuweichen.

Das von den genannten Herren vorgeschlagene saure chromsaure Kali kommt überdem im Handel meistentheils ziemlich stark mit schwefelsaurem Kali verunreinigt vor, und muß von demselben durch sehr sorgfältiges, oft wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden, wenn man die Normallösung durch Abwiegen bereiten will.

Den Haupteinwurf gegen die Anwendung dieses Salzes liegt indessen darin, daß es nur durch einen Ueberschuß von Eisenoxydul leicht und vollständig reducirt wird, und daß sich daher bei Beendigung der Operation leicht die braune Verbindung $CrO^3 + Cr^2O^3$ oder CrO^2 bilden wird. Außerdem lehrt die Erfahrung, daß alle die Analysen, wo man die Beendigung der Reaction durch Herausnehmen einzelner Tropfen und mehrmaliges Proben auf einen mit Reagentien besprengten Teller, also außerhalb der Flüssigkeit erkennen soll, umständlich und ungenau sind. Zu diesem Mittel darf man nur greifen, wenn kein anderer Weg vorhanden ist. Wo aber, wie bei der Marguerite'schen Eisenprobe das zur Reaction dienende Reagenz, sobald es nur im geringsten Ueberschuß vorhanden ist, sich augenblicklich zu erkennen giebt, da sollte man billig solche Verbesse-

rungen à la Ballhorn unterweges lassen. Ungeachtet dieser Lage der Dinge will ich um der Vollständigkeit willen diese Methode kurz erwähnen.

a. Schabus bereitet seine Normallösung, indem er 1 Aeq. = 14,77 Gr. rothes chromsaures Kali zu 1 Litre auflöst. 100 C. C. dieser Lösung genügen um 1,68 Gr. Eisen (6 Aeq.) aus Eisenoxydul in Eisenoxyd überzuführen.

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr^2O^3 + 3\,Fe^2O^3.$$

Er wiegt nun von dem zu untersuchenden Körper 1,68 Gr. ab, löst in Salzsäure, reducirt, falls es nöthig, durch Zink, und fügt nun so lange von der Normalchromlösung hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in der Auflösung von rothem Blutlaugensalz keine neue Fällung mehr erzeugt, also kein Oxydul mehr vorhanden ist. Um Braunstein (oder Chlorkalk) zu prüfen, wiegt er 6 Aeq. reinen krystallisirten Eisenvitriol = 8,34 Gr., und von dem zu untersuchenden Braunstein 3 Aeq. MnO^2 = 1,32 Gr. ab, und bringt beides mit 20 C. C. Salzsäure in einen Kolben, erwärmt gelinde und bestimmt nun den Rest von Eisenoxydul durch die Normalchromlösung. Die Differenz zwischen den verbrauchten C. C. und 100 giebt die Procente an reinem Mangansuperoxyd. Es ist dies nichts anderes als die Levol'sche Methode, nur daß statt der Lösung von chlorsaurem Kali die Normalchromlösung zur Vollendung der Oxydation dient. Von Chlorkalk wiegt man 3 Aeq. Chlor = 1,062 Gr. ab, die Menge des Eisenvitriols bleibt dieselbe, die Procente an Chlor werden wie angegeben berechnet. Man darf hierbei nicht erwärmen, damit nicht auch der für die Fabrikanten werthlose chlorsaure Kalk als Chlor wirkt und bestimmt wird.

b. Penny bereitet seine Normalchromlösung dadurch, daß er 44,4 Gran zweifach chromsaures Kali im 100theiligen Alkalimeter auflöst. Ferner werden 100 Gran Eisenerz abgewogen, in Salzsäure gelöst und durch schwefligsaures Natron reducirt.

Jeder Grad des Alkalimeters entspricht dann 0,5 % metallischen Eisens, da er gefunden haben will, daß sich 100 Gran reines Eisen gerade durch 88,7 Gran saures chromsaures Kali aus dem Oxydul in Oxyd überführen lassen. Nimmt man das Aeq. des Chroms zu 26,25 an, so wären auf 100 Gran Eisen 87,9 Gran des Chromsalzes nöthig.

Anmerkung zur Marguerite'schen Eisenbestimmung. Bei der öfteren Wiederholung dieser vortrefflichen Methode habe ich einige praktische Beobachtungen gemacht, welche das Verfahren wesentlich erleichtern. Falls man rasch operiren will, ist es nöthig, das Eisenerz in möglichst starker Salzsäure unter starkem Kochen aufzulösen und vor der Verdünnung mit Wasser mittelst hineingebrachten Zinks zu reduciren. Man sieht hier deutlich, wie sich die Flüssigkeit sehr rasch entfärbt, und

wenn man alsdann von dem ungelösten Zink abfiltrirt, was sehr rasch geschieht, so kann man sogleich das übermangansaure Kali hinzufügen. Bei Anwendung von schwefliger Säure läßt es sich nur schwierig durch den Geruch beurtheilen, ob alle schweflige Säure ausgetrieben ist, oder ob die Flüssigkeit nur nach heißer Salzsäure riecht, auch bleibt leicht etwas Eisenoxyd unverändert.

Um eisenfreies Zink zu erhalten, braucht man sich bloß an eine Zinkhütte zu wenden. Das überdestillirende Rohzink, die sogenannten Zinkmännchen, ist fast absolut eisenfrei, so daß die salzsaure Lösung, selbst nach dem Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure, mit Schwefelcyankalium nur eine sehr unbedeutende rothe Färbung annimmt. Das Zink wird erst durch Umschmelzen in eisernen Kesseln eisenhaltig, ist aber alsdann nur schwierig wieder davon zu befreien.

§. 9.

Arsensäure nach Kotschubey.

Schon früher wurde eine Bestimmung der arsenigen Säure und der Arsensäure im ersten Theile angegeben.

Dieselbe scheint Hrn. Kotschubey unbekannt geblieben zu sein, er zieht es vor, die Analogie der Arsensäure mit der Phosphorsäure zu benutzen.

Diese letztere wird bekanntlich nach Raewsky's Angabe durch Versetzen der salzsauren Auflösung mit essigsaurem Natron und essigsaurem Eisenoxyd gefällt *).

Es fällt neutrales, phosphorsaures Eisenoxyd nieder, das in Salzsäure gelöst, durch Zink oder schwefligsaures Natron reducirt wird. Das Eisen wird alsdann nach Marguerite bestimmt, und daraus die Phosphorsäure nach der Formel $Fe^2O^3 + PO^5$ berechnet.

Ganz nach demselben Princip löst Kotschubey das gewogene arsensaure Salz in Wasser oder nöthigenfalls in Salzsäure auf, fügt essigsaures Natron im Ueberschuß zu und erwärmt gelinde; hierauf vermischt man gleiche Volumina der, bei der Phosphorsäure (Theil I. S. 60) angegebenen Lösungen von Eisenalaun und essigsaurem Natron, und fügt hiervon zu der Auflösung der Arsensäure so lange hinzu, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges essigsaures Eisenoxyd deutlich rothbraun gefärbt ist. Hierauf filtrirt man ab, wäscht mit kaltem Wasser nach, legt den Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas, löst in erwärmter Salzsäure und

---

*) Statt desselben, das sich leicht zersetzt, wendet man ein stets frisch zu bereitendes Gemenge von Eisenalaun und essigsaurem Natron an.

stellt eisenfreies Zink hinein. Man thut gut, das Einathmen des giftigen Arsenikwasserstoffes, das sich in nicht unbedeutender Menge entwickelt, zu vermeiden, und daher die letzte Operation unter einem gutziehenden Rauchfange vorzunehmen. Ist die Flüssigkeit entfärbt, so filtrirt man, um die Reste des Zinks und den gefällten Arsenik abzuscheiden, nochmals, und zu dem Filtrat fügt man nun von der titrirten Chamäleonlösung bis zur Rothfärbung hinzu.

Da der Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd die Zusammensetzung $Fe^2O^3 + AsO^5$ hat, so ist für jedes 0,100 Gr. Fe 0,205 Gr. AsO^5 zu rechnen oder für 2 Aeq. 0,560 Gr., 1 Aeq. $AsO^5 = 1{,}150$ Gr. Wendet man daher die vorher erwähnte Normalchamäleonauflösung an und wiegt 1,150 Gr. der arsensäurehaltigen Substanz ab, so entspricht jeder C.C. 1% AsO^5.

Sind organische Substanzen beigemengt, z. B. bei der Arsenikweinsäure, so soll man nach Kotschubey eine Auflösung von chlorsaurem Kali zur Oxydation des Eisenoxyduls anwenden und dann durch mit Indigo gefärbtes Papier den Ueberschuß von Chlor ermitteln. Man verfährt demnach nach Angabe von Levol (Theil I. S. 53).

Diese Arseniksäurebestimmung, sowie die Phosphorsäurebestimmung Raewsky's leiden beide an dem Umstande, daß diese Eisenoxydsalze in essigsaurem Eisenoxyde nicht ganz unlöslich sind, und daß daher besonders bei geringen Mengen von Phosphorsäure, wie sie häufig vorkommen, ein Verlust nicht zu vermeiden ist.

§. 10.

Kupferbestimmung vom Verfasser.

Im ersten Theile erwähnte ich den Versuch von Pelouze, das Kupfer mittelst einer titrirten Traubenzuckerlösung zu bestimmen. Das Verfahren, wobei man zu einer mit Weinsäure versetzten alkalischen Kupferoxydauflösung, die zum Kochen erhitzt wurde, die Traubenzuckerlösung so lange hinzufügte, bis die blaue Färbung vollständig verschwunden war, scheiterte an der durchaus nicht scharfen Gränze der Reaction, was darin seinen Grund hat, daß der Traubenzucker zwischen 4—5 Aeq. O je nach der Temperatur der Concentration der Flüssigkeit, der Menge Kali, die zugegen ist, aufnimmt.

Durch eine Modification gelang es mir indessen, auf diese Bildung von Kupferoxydul eine sehr genaue und höchst einfache Kupferbestimmungsmethode zu begründen.

Wird irgend eine Kupferlösung mit einer stark alkalischen Auflösung

von weinsaurem Kali im Ueberschuß versetzt, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit. Wird diese mit einer Auflösung von Traubenzucker *), besser Milchzucker versetzt und, am besten im Wasserbade, bis auf 80—90° C. erhitzt, so beginnt augenblicklich die Bildung von gelbem Kupferoxydulhydrat, das sein Wasser sehr bald verliert und sich als schön rothes Pulver zu Boden setzt. Will man ihm diese rothe Farbe erhalten, so muß man, sobald die Bildung des rothen Niederschlags beginnt, das Feuer unter dem Wasserbade entfernen und die Reaction durch die rückständige Wärme des Wassers vollenden lassen.

Die überstehende Flüssigkeit färbt sich dann leicht gelbbraun. Erhitzt man länger, so wird der Niederschlag mißfarbig, ohne daß er darum aufhörte, reines Kupferoxydul zu sein. Wenigstens übt diese Färbung auf die nachfolgende Bestimmung keinen Einfluß aus. Die Flüssigkeit färbt sich in diesem Falle durch die Einwirkung des Kalis auf den Traubenzucker intensiv braun.

Hierbei wird nun, wenn ein Ueberschuß von Traubenzucker angewendet war, alles Kupfer als Kupferoxydul gefällt. Von den Metalloxyden, die in Kali löslich sind, wird keines gefällt **).

Es läßt sich wegen seiner schweren, krystallinischen Beschaffenheit leicht auswaschen, wenigstens was die organischen Bestandtheile anbelangt. Ein Rückhalt von Kali, der bei der Gewichtsanalyse einen großen Fehler hervorbringen würde, ist hier ohne alle Bedeutung. Dieses Kupferoxydul löst sich nun mit der größten Leichtigkeit in überschüssigem Eisenchlorid und Salzsäure besonders beim Erwärmen auf, indem folgende Zersetzung stattfindet:

$$Cu^2O + Fe^2O^3 = 2\,CuO + 2\,FeO.$$

Für je 1 Aeq. Kupfer entsteht 1 Aeq. Eisenoxydul.

Man bringt das noch nasse Filter in die zu Fällung angewendete Schale zurück, die man deshalb auch nicht ängstlich von dem an den Wänden festsitzenden Kupferoxydul zu reinigen braucht, und übergießt es mit einer (circa 10 C.C.) concentrirten Eisenchloridlösung, wenn man nämlich ungefähr 1 Gr. reines Kupfer zu bestimmen hat, und ebenso viel oder noch einmal so viel concentrirter Salzsäure, und bringt nun die Schale auf das Wasserbad zurück. Die Eisenchloridlösung muß frei sein von Salpetersäure und Eisenoxydul.

---

*) Statt des Traubenzuckers kann man reinen Honig anwenden.

**) Gold bleibt bei Auflösen des Kupfers in Salpetersäure zurück. Silber kann durch Salzsäure gefällt werden, Quecksilberoxydul gleichfalls. Quecksilberoxyd wird durch KaO gefällt. Die übrigen Oxyde scheiden sich entweder beim Auflösen in Salpetersäure unlöslich ab oder bleiben im Kali gelöst.

Bei dem officinellen Eisenchlorid, das durch Auflösen von Eisendraht in Salzsäure, Kochen mit Salpetersäure und Eindampfen bereitet wird, ist es nöthig, durch Zusatz von Eisenvitriol und Erwärmen auf Salpetersäure, durch Verdünnen einiger C. C. mit Wasser und Zusetzen eines Tropfens von Chamäleonlösung auf Eisenoxydul zu prüfen.

Ist die Eisenchloridlösung frei von Eisenoxydul, so wird der erste Tropfens des Chamäleons die Flüssigkeit roth färben. Sollte, wie gewöhnlich der Fall ist, eine kleine Menge Eisenoxydul rückständig sein, so kann man dies durch Kochen mit noch etwas Salpetersäure oxydiren, die zugesetzte Salpetersäure muß man aber dann durch mehrmaliges Abdampfen mit einem Ueberschuß von Salzsäure vollständig entfernen. Am einfachsten ist es, Blutstein oder Colcothar in starker reiner Salzsäure aufzulösen. Diese Lösung ist natürlich frei von beiden Verunreinigungen. Wenn man durch Zerreißen des Filters mit einem Glasstabe und fleißiges Umrühren dafür sorgt, daß das anfangs gebildete Kupferchlorür in der Flüssigkeit vertheilt werde, so ist die Zerlegung in höchstens 5 Minuten beendet. Die Flüssigkeit ist schön grün geworden, und man filtrirt sie nun von dem Reste des Filters durch ein mit heißem Wasser wohlgenäßtes Filtrum von gutem, gewöhnlichen Filterpapier in einen geräumigen Kolben von weißem Glase, und wäscht mit heißem Wasser gut nach, was Alles sehr rasch vor sich geht.

Man bestimmt nun ganz nach der Marguerite'schen Methode das gebildete Eisenoxydul, und bringt für jedes Aequivalent gefundenes Eisen 1 Aeq. Kupfer in Anrechnung.

Will man sich der gewöhnlichen Normallösung (100 C. C. = 0,56 Gr. Fe = 0,080 Gr. O) bedienen, so muß man von dem kupferhaltigen Körper 2 Aeq. Kupfer, also 0,634 Gr. abwiegen, damit die verbrauchten C. C. das Kupfer in Procenten angeben. Die Methode wurde geprüft am galvanischen Kupfer, an Silberscheidemünze (das Silber wurde durch Salzsäure vorher gefällt), an Geschützbronze (es blieb sich gleich, ob das durch die Auflösung in Salpetersäure entstandene Zinnoxyd vorher durch Filtriren entfernt wurde oder nicht), an Messing (das Zinkoxyd bleibt gelöst), an Neusilber (die durchgehende Flüssigkeit zeigt ein eigenthümliches Opalisiren, und der Niederschlag ist mißfarbig, indessen stimmen dessen ungeachtet mehrere Analysen unter sich, und ebenso mit der Gewichtsanalyse genau überein), endlich am Kupferrohstein. Dieser, ein Gemenge von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen, wurde in Königswasser gelöst und dann mit viel Weinsäure und Kali versetzt.

Damit das Eisenoxyd gelöst bleibe, darf man bloß bis 80° erwärmen. Bei dieser Temperatur fällt noch durchaus kein Eisenoxyd mit nieder, wohl aber, wenn man kochen wollte. Sollte indeß auch etwas niedergefallen sein, so giebt dies beim Zusetzen der Salzsäure nur etwas Eisenchlorid mehr.

Endlich wurde auch Kupferkies und Kupferschiefer analysirt und sehr genau übereinstimmende Resultate erhalten.

Eine solche Analyse dauert kaum eine Stunde, und sie hat den großen Werth aller Bestimmungen, wobei das übermangansaure Kali als Endreagenz angewendet wird, daß kein Zweifel stattfinden kann, ob die Operation beendet sei, wie dies z. B. bei der Pelouze'schen Bestimmung mittelst Schwefelnatrium leider der Fall ist. Auch ist das übermangansaure Kali viel beständiger, und man beobachtet die Rothfärbung, nicht wie bei jener Entfärbung, eine Beobachtung, die noch dazu durch die Trübung der kochenden Flüssigkeit sehr erschwert wird.

Ich glaube daher, diese Kupferbestimmung mit gutem Gewissen zur Analyse von Kupferlegirungen, Geschützbronze, Glockenmetall, sowie der Erze und Producte des Kupferhüttenprocesses bestens empfehlen zu können.

§. 11.

Zinkbestimmung vom Verfasser.

Die gewöhnliche gewichtsanalytische Methode, mittelst kochender Fällung durch kohlensaures Natron das Zink zu bestimmen, leidet an großer Ungenauigkeit und Umständlichkeit, besonders wenn andere durch Schwefelammonium fällbare Metalle zugegen sind.

Für die Zink producirenden Länder ist es aber bei der Art, wie der Galmei (das wichtigste Zinkerz) vorkommt und der sehr wechselnden Zusammensetzung desselben von Wichtigkeit, eine einfache und genaue Zinkbestimmung zu haben.

Der Galmei enthält neben Sand, Thon, kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd, kieselsaures und kohlensaures Zinkoxyd mit mehr oder weniger Wassergehalt. Nur das kohlensaure Zinkoxyd ist für den Zinkgewinnungsproceß von Wichtigkeit, da von dem kieselsauren Zinkoxyde gewiß nur äußerst wenig reducirt und gewonnen wird. Mancher Galmei ist nebenbei so eisenhaltig, daß er fast mehr zu den Eisen- als Zinkerzen zu rechnen wäre.

Nun hat in der letzten Zeit E. Schmidt eine recht einfache und genaue Bestimmungsmethode des darin enthaltenen kohlensauren Zinkoxydes angegeben.

Man soll glühen und dann mit einem Gemenge von kohlensaurem und ätzendem Ammoniak ausziehen, das Filtrat abdampfen und den Rückstand von Zinkoxyd glühen und wägen. Derselbe enthält zwar Spuren von Eisen, dieselben sind aber unwichtig. Diese Methode erfordert leider ein ziemlich umständliches Abdampfen und ein Verspritzen ist nicht leicht zu vermeiden.

Ich habe daher gesucht, den Zinkgehalt der Auflösung lieber auf maaßanalytischem Wege zu bestimmen, und es ist mir gelungen, auch diese Methode auf die Marguerite'sche Probe zurückzuführen.

Das Verfahren ist nun folgendes: Man fällt aus dieser ammoniakalischen Lösung das Zink durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas oder durch Zufügen von Schwefelammonium heraus, und filtrirt ab, indem man zuletzt mit ammoniakalischem Wasser nachwäscht. Der abgetropfte Niederschlag wird nun mit sammt dem Filter in ein Becherglas gebracht, mit verdünntem, schwach angesäuertem Eisenchlorid übergossen und auf dem Sandbade gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit riecht nur äußerst schwach nach Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink zerlegt sich mit dem Eisenchlorid vollständig in Chlorzink, Eisenchlorür und Schwefel.

$$Fe^2Cl^3 + ZnS = ZnCl + S + 2FeCl.$$

Die Flüssigkeit klärt sich bald, indem sich der Schwefel zusammenballt. Man filtrirt nun in einen geräumigen Kolben ab und prüft das Filtrat nach der Marguerite'schen Methode.

Für je 2 Aeq. Eisen hat man 1 Aeq. Zink.

Wenn man also die Normalchamäleonlösung anwendet, von der 100 C. C. = 0,560 Gr. Fe, so braucht man nur 1 Aeq. Zink = 0,322 Gr. abzuwiegen, um auf jeden verbrauchten C. C. der Probeflüssigkeit 1% Zink in der untersuchten Substanz annehmen zu können. Besser wird es sein, die zehnfache Menge, z. B. 3,20 Gr., abzuwiegen und das ammoniakalische Filtrat bis auf 500 C. C. aufzufüllen. Wenn man dann 50 C. C. abmißt, so ist dies die oben angeführte Menge, und man kann die Analyse leicht wiederholen, was übrigens kaum nöthig ist.

Das Verfahren, bloß für die Ermittelung des commerciellen Werthes des Galmeis bestimmt, ist auch in anderen Fällen anwendbar. Sollten neben dem Zink Metalle vorhanden sein, wie Kupfer, die durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbar sind, so muß man, nachdem die Metalloxyde durch Salzsäure in Lösung gebracht sind, dieselben erst durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas beseitigen, abfiltriren und dann erst zum Filtrat Ammoniak und Schwefelammonium zufügen.

Man kann die meisten derselben indessen auch durch Fällung mit Kali größtentheils beseitigen, ohne daß viel Zink verloren geht. Ebenso Manganoxyd und Eisenoxyd; beigemischte Thonerde und Chromoxyd schaden nichts, indem diese bloß als Oxyde, nicht als Schwefelmetalle gefällt werden.

Das Auswaschen des Schwefelzinks allein ist unbequem, da es ziemlich langsam vor sich geht. Wenn man indessen das Schwefelzink gut absetzen läßt, und durch ein mit kochendem Wasser benetztes Filter filtrirt, so gelingt es doch ziemlich leicht. Die Oxydation des Schwefelzinks wird durch das Auswaschen mit Ammoniak vollständig verhindert.

$ZnO + SO^3 + HO$ ergaben 44,97% ZnO.

$ZnO + SO^3$ ergaben 49,7% ZnO.

Nach der Berechnung mußten sie 45,07% resp. 50,12% enthalten.

§. 12.

Bleibestimmung vom Verfasser.

In der Gewichtsanalyse bedient man sich manchmal des chromsauren Bleioxyds als Bestimmungsform des Bleies, wozu es sich durch seine Unlösbarkeit, selbst in stark sauren Lösungen, durch die Leichtigkeit des Filtrirens und Auswaschens, und endlich durch seine constante Zusammensetzung eignet. Nur kann es wegen der leichten Reducirbarkeit nicht geglüht werden, und so muß man es auf einem trocken gewogenen Filter sammeln und dann wieder bei 100° C. trocknen, was wegen der oft zu wiederholenden Wägungen umständlich ist. Da nun selbst die Marguerite'sche maaßanalytische Bleibestimmung mittelst Zusetzen von übermangansaurem Kali zu einer kochenden alkalischen Lösung des Bleioxyds, bis ein Ueberschuß dieser titrirten Flüssigkeit durch eine, von Mangansäure herrührende grüne Färbung verrathen würde (s. S. 87), keine ganz genauen Resultate zu liefern im Stande ist; (die Fällung von PbO^2, die Zerlegung der Mn^2O^7 erfolgt nur langsam bei längerem Kochen), so lag es nach dem Auffinden der so äußerst einfachen Chromsäurebestimmung von mir nahe, das Blei aus dem Chromsäuregehalt des erhaltenen chromsauren Bleies zu bestimmen.

Vor Allem mußte das Verhalten des Bleioxyds gegen Chromsäure studirt werden. Eine selbst ziemlich stark mit Salpetersäure und Salzsäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Bleioxyde wurde durch einen Ueberschuß von saurem chromsaurem Kali vollständig gefällt.

Der Ueberschuß des letzteren war freilich nöthig, damit der Säureüberschuß durch das Kali des chromsauren Kalis gebunden wurde, indem zwar durch starke Salpetersäure oder Salzsäure das chromsaure Blei partiell zerlegt und gelöst wird, nicht aber durch chromsaure oder mehrfach saure chromsaure Salze.

Man konnte alsdann im Filtrat, selbst nach der Reduction sämmtlicher Chromsäure, durch Schwefelwasserstoff nicht die mindeste Fällung von Schwefelblei erhalten, auch ergab eine abgewogene Menge von salpetersaurem Bleioxyde bei der Fällung durch chromsaures Kali und Wiegen des bei 100° C. getrockneten Niederschlags genau die berechnete Menge chromsaures Bleioxyd. Selbst frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd wurde durch Digestion mit einem Ueberschusse von saurem chromsaurem

Kali fast vollständig in chromsaures Bleioxyd übergeführt. Die Gegenwart der Säure schadete also nichts.

Was nun die Zusammensetzung des Niederschlags anbetraf, so ergab sich, daß er, auf diese Art erhalten, immer genau 1 Aeq. Chromsäure auf 1 Aeq. Bleioxyd enthält.

Die neben dem Blei etwa vorhandenen Metalle schadeten zum großen Theil nichts. Diejenigen, deren Oxyde mit Chromsäure keine in Säure unlösliche Verbindungen gaben, kamen natürlich gar nicht in Betracht. Die in Säuren unlöslichen Salze der Chromsäure sind nun das chromsaure Silberoxyd, das chromsaure Quecksilberoxydul und theilweise das chromsaure Wismuthoxyd.

Ersteres konnte durch einen Zusatz von hinreichend verdünnter Salzsäure eliminirt werden, ebenso das Quecksilberoxydul. Letzteres wird aber besser durch Kochen mit starker Salpetersäure in Quecksilberoxyd übergeführt, dessen chromsaures Salz in Säuren leicht löslich ist. Nur das Wismuth machte entschiedene Schwierigkeiten.

Es wird zwar in allen Lehrbüchern angegeben, daß das chromsaure Wismuth in Salpetersäure löslich ist, und man benutzt dies sogar zu seiner Trennung von Bleioxyd; dies ist indessen nur cum grano salis zu verstehen. Zwar ist das chromsaure Wismuthoxyd in starker Salpetersäure leicht löslich. Bei dem aber, auch zum vollständigen Fällen des chromsauren Bleies nöthigen Ueberschuß von zweifach chromsauren Kali fällt auch wahrscheinlich basisch chromsaures Wismuthoxyd nieder. Die beste Art der Trennung, obgleich auch nicht ganz genau, besteht darin, daß man die salpetersaure Auflösung beider Metalle mit einem Ueberschusse von essigsaurem Natron kocht, wodurch das Wismuthoxyd größtentheils gefällt wird, während das Bleioxyd aufgelöst bleibt und aus dem Filtrat nun leicht durch zweifach chromsaures Kali gefällt werden kann.

Die so häufige Legirung des Bleies mit Antimon (Letternmetall) und mit Zinn giebt beim Auflösen in Salpetersäure eine Lösung von Blei und einen Rückstand von Antimonsäure oder Zinnoxyd, den man abfiltriren muß.

Das erhaltene chromsaure Bleioxyd wird nunmehr sammt dem Filter in eine Auflösung von Eisenoxydul von bestimmtem Gehalt eingetragen. Man bereitet dieselbe am besten, indem man z. B. 16,884 Gr. (6 Aeq.) *) reines Eisen (am besten kleine Nägel) in einem bedeutenden Ueberschuß von Salzsäure auflöst und die Lösung zu einem Litre verdünnt. Sie hält sich mehrere Wochen unverändert, falls sie nur hinreichend sauer ist,

*) Mit Rücksicht auf dies 0,5% Verunreinigungen = 16,8 Gr. reines Eisen.

und kann jedenfalls sehr rasch bereitet werden. 100 C. C. derselben entsprechen 1,68 Gr. Fe und die Chamäleonlösung muß so stark sein, daß 100 C. C. genügen, diese Menge Eisen zu oxydiren; sie entsprechen daher 3 Aeq. O (oder 0,240 Gr.); 2 Aeq. CrO^3 geben bei ihrer Umwandlung in $Cr^2 Cl^3$ 3 Aeq. O ab. 2 Aeq. $PbO + CrO^3$ genügen daher, um die angegebene Menge Eisen aus Oxydul in Oxyd überzuführen.

Will man also das Bleioxyd in % wissen, so muß man 2 Aeq. desselben, 2,08 Substanz, abwiegen. Wären diese 2,08 Gr. reines Blei, so würden sie auch 2 Aeq. chromsaures Blei geben und folglich genügen, um die 6 Aeq. FeO in 3 Fe^2O^3 überzuführen. Die Auflösung und Zersetzung des chromsauren Bleies durch die stark angesäuerte Eisenauflösung geht bei gelindem Erwärmen rasch vor sich. Die Flüssigkeit färbt sich grün, und das Chlorblei setzt sich partiell in Krystallen ab. Filtrirt man nun und wäscht gut aus, so braucht man dann nur, wie es bei der Chromsäurebestimmung angegeben, die filtrirte Chamäleonlösung bis zur Rothfärbung zuzufügen, um die in obiger Menge enthaltene Quantität Blei unmittelbar in Procenten zu erhalten, indem man die verbrauchten C. C. Cham leonlösung von 100 abzieht.

§. 13.

Schwefelsäurebestimmung von dem Verfasser.

Die Schwefelsäure auf maaßanalytischem Wege zu bestimmen, ist bis jetzt nur von Gay-Lussac versucht worden, der sich einer titrirten Lösung von Chlorbaryum zu ihrer Fällung bediente. Es ist aber wegen langsamer Klärung der Flüssigkeit außerordentlich schwierig und langwierig, den Punkt zu treffen, wo auf weiteren Zusatz von Chlorbaryum kein Niederschlag mehr erfolgt. Die Wichtigkeit einer einfachen, raschen und genauen Bestimmung der Schwefelsäure für die Technik ist (ich erinnere nur an die Sodafabrikation) so groß, daß es sehr wünschenswerth erscheint, eine solche Bestimmung aufzufinden.

Im Anfange versuchte ich aus folgender Reaction Vortheil zu ziehen.

Wird neutraler chromsaurer Baryt in Salzsäure gelöst, und mit schwefelsauren Salzen, z. B. schwefelsaurem Natron, versetzt, so bildet sich schwefelsaurer Baryt, und wenn man nun Ammoniak bis zur vollständigen Neutralisation hinzufügt und dadurch auch den chromsauren Baryt fällt, so bleibt eine der Schwefelsäure äquivalente Menge chromsaures Natron aufgelöst, in dem sich nun die Chromsäure durch Eisen und Chamäleonlösung bestimmen läßt. Leider ist der chromsaure Baryt in reinem Wasser, besonders aber in Ammoniaksalzen nicht ganz unlöslich.

Ich versuchte alsdann die Schwefelsäure dadurch zu bestimmen, daß ich zu ihrer Auflösung eine bekannte, überschüssige Menge salpetersaures Bleioxyd zusetzte. Ich glaubte dann durch Zufügen von chromsaurem Kali einen gemengten Niederschlag von schwefelsaurem und chromsaurem Blei erhalten zu können, in dem ich nur die Menge der Chromsäure zu bestimmen hätte, um die Menge des an dieselbe und des an Schwefelsäure gebundenen Bleioxydes durch Rechnung finden zu können. Leider stand dem die Umsetzung des schwefelsauren Bleioxydes mit chromsaurem Kal entgegen.

Frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd ging, wie die Analyse zeigte, durch Digestion mit chromsaurem Kali zu $^5/_6$ in chromsaures Bleioxyd über. Es blieb daher nichts übrig, als das schwefelsaure Bleioxyd durch Filtration zu entfernen und alsdann die rückständige Menge Bleioxyd auf dem eben angegebenen Wege zu bestimmen. Dazu wäre indessen noch eine Filtration, nämlich die des mit dem chromsauren Bleioxyd erzeugten Eisenchlorids, nöthig gewesen. Um diese zu umgehen, bereitete ich mir eine Auflösung von saurem chromsauren Kali, von der ein bestimmtes Volumen genau ein gleiches Volumen der salpetersauren Bleilösung fällte.

War also schon ein Theil des Bleies durch die Schwefelsäure entfernt worden, so mußte eine äquivalente Menge Chromsäure in dem Filtrat vom chromsauren Blei zurückbleiben, und konnte nun sogleich durch Zufügen des Eisenchlorürs bestimmt werden.

Es waren also folgende titrirte Auflösungen nöthig:

1) Die oben angegebene Normaleisenlösung, 16,884 Gr. im Liter.

2) Die Normallösung des sauren chromsauren Kalis, 1 Aeq. 147,7 = 14,77 Gr. im Liter.

3) Die Normalbleilösung: 2 Aeq. salpetersaures Bleioxyd (1 Aeq. 166), im Liter also 33,2 Gr.

$$6\ FeO + 1\ KaO + 2\ CrO^3 = KaO\ Cr^2O^3 + 3\ Fe^2O^3.$$

$$2\ PbO + NO^5 + 1\ KaO + 2\ CrO^3 = 2\ PbO + CrO^3.$$

Die 100 C. C. Eisenlösung bedürfen zu ihrer vollständigen Oxydation 100 C. C. Chamäleon. Wurden sie partiell durch die freigebliebene Chromsäure oxydirt, so bedurften sie natürlich weniger. Die Differenz der zuletzt gefundenen Zahl mit 100 ist also äquivalent der freigebliebenen Chromsäure und der Schwefelsäure, ergiebt also dieselbe in Procenten, wenn man 1 Aeq. SO^3 = 0,400 Gr. Substanz abgewogen hat.

Das praktische Verfahren ist sehr einfach. Das schwefelsaure Salz wurde in Wasser gelöst, schwach mit Salpetersäure angesäuert und dann mit 100 C. C. der Bleilösung versetzt. Das Filtrat von dem niedergeschlagenen schwefelsauren Bleioxyde wurde schwach erwärmt und mit 100 C. C. der Lösung von chromsaurem Kali versetzt; das niedergefallene

chromsaure Blei wurde abfiltrirt und ausgewaschen und das Filtrat endlich mit 100 C. C. der Eisenlösung versetzt. Es war nöthig, etwas viel Salzsäure zuzusetzen und schwach zu erwärmen, indem sonst häufig die Reduction der Chromsäure auf dem Stadium der braunen $Cr^2O^3 + CrO^3$ stehen blieb.

Durch einfaches Zufügen der Chamäleonlösung wurde die Analyse vollendet. Die Gegenwart der Salzsäure schadete nichts, da die Bleilösung zu verdünnt war, als daß Chlorblei hätte fallen können. Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure bieten kein Hinderniß.

Von den Basen konnten nur diejenigen störend wirken, die mit Chromsäure einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag geben. Indessen kann man, wie oben gezeigt, Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Wismuthoxyd sehr leicht vorher durch Kali beseitigen.

Ebenso müßten die reducirend wirkenden Oxyde, wie Zinnoxydul und Eisenoxydul, vorher durch Oxydationsmittel unschädlich gemacht werden.

Geglühtes schwefelsaures Natron ergab, auf diese Weise analysirt, 55,91 % Schwefeläure, die Berechnung ergiebt 56,17.

Das vorliegende Verfahren erscheint zwar nicht so einfach, wie andere maaßanalytische Methoden, indem hier mehrere Normallösungen bereitet werden müssen und zwei Filtrationen nöthig sind. Bedenkt man aber, daß die Bereitung der Normallösung in längerer Zeit nur einmal vorzukommen braucht, daß es ferner allen Chemikern wohl bekannt ist, daß eine Filtration durch gewöhnliches Filtrirpapier viel rascher vor sich geht, als eine durch schwedisches, daß endlich zum Absetzen des schwefelsauren Baryts oft 24 Stunden gehören, ehe man hoffen darf, ihn klar zu filtriren, und daß auch sein Auswaschen ziemlich lange dauert, so wird man diesen Versuch, auch die Schwefelsäure in den Kreis der genauen Maaßanalysen zu ziehen, nicht verwerfen können. Ich selbst habe an einem Herbsttage nicht weniger als 7 Schwefelsäurebestimmungen an verschiedenen reinen Salzen angestellt, die sämmtlich bis auf 0,2 % stimmten.

Zu der so häufig von dem praktischen Chemiker geforderten Gypsanalyse habe ich mich oft eines anderen Verfahrens zur Bestimmung der Schwefelsäure bedient. Ich pulverisire zuerst den Gyps äußerst fein, und wiege alsdann davon das Aequivalent des $CaO + SO^3 + 2 Aq. = 8,600$ Gr. ab. Man mißt ferner 100 C. C. einer Normallösung ab, welche 1 Aeq. = 53,2 Gr. reines kohlensaures Natron im Liter enthält, und digerirt damit die abgewogene Menge Gyps in einer größeren Schale längere Zeit. Es bildet sich dann schwefelsaures Natron und kohlensaurer Kalk. Wäre der Gyps absolut rein, so wäre die gegenseitige Zersetzung vollständig, und das Filtrat würde neutral reagiren. Wo dies nicht der Fall, braucht man nur mit einer Normal-Schwefelsäure, welche mit der angewendeten

Natronlösung correspondirt, also 49 Gr. Schwefelsäurehydrat im Liter enthält, nach Zusatz einiger Tropfen Lackmus zu neutralisiren, um aus der Anzahl der verbrauchten C. C. der Säure, abgezogen von 100, die Menge des reinen Gypses in Procenten berechnen zu können. Durch das Verfahren von Bineau (s. oben) kann man den beigemengten kohlensauren Kalk ermitteln.

§. 14.

Zinnbestimmung.

a. Nach Mène.

Obwohl die Methode von Gaultier de Claubry bei Anwendung einer Lösung von Jod in Jodkalium sehr scharf und leicht durchzuführen ist, so kann man sich doch auch des von Mène angegebenen Verfahrens bedienen, das durch eine kleine Modification sehr empfindlich gemacht wird.

Wird Zinnchlorür mit Eisenchloridlösung versetzt, so bildet sich Eisenchlorür und Zinnchlorid. Der Ueberschuß von Eisenchlorid wird aus der gelben Färbung der Flüssigkeit erkannt; noch schärfer aber ist die Reaction, wenn man einen einzigen Tropfen von Rhodankaliumlösung hinzusetzt, das bekanntlich mit Eisenoxyd eine intensiv blutrothe Färbung liefert. Das Zinn wird nun auf folgende Weise gelöst und vollständig in Zinnchlorür verwandelt.

Man wiegt sich 0,590 Gr. (1 Aeq.) der zinnhaltigen Substanz ab, bringt diese Menge in einen Kolben von 100 C. C. Inhalt, übergießt mit einem Gemenge von 1 Thl. Salpetersäure und 6 Thln. Salzsäure und erwärmt so lange, bis Alles gelöst erscheint und die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht. Das Zinn ist so als Zinnchlorid in Lösung gebracht; um es nun in Zinnchlorür zu verwandeln, bringt man in den Ballon granulirtes Zink, das nur frei von Arsenik und Zinn sein muß. Letzteres Metall wird nur zufällig in dasselbe gelangen können.

Das Zink reducirt sämmtliche Metalle, und zwar fällt es die von Salzsäure schwierig auflöslichen Metalle, wie Kupfer und Blei, vollständig.

Das Zinn, das im ersten Augenblick gefällt, wird von der Salzsäure sogleich wieder, diesmal aber als Zinnchlorür, gelöst. Wie man sieht, ist dies das Gaultier de Claubry'sche Verfahren, nur daß statt Eisen Zink zur Reduction angewendet wird. Das Arsenik, falls es vorhanden wäre, wird zwar auch durch Zink theilweise gefällt, theilweise geht es als Arsenikwasserstoff fort.

Während indessen z. B. Marguerite annimmt, daß es durch Zink vollständig aus der Eisenoxydullösung entfernt werde, glaubt Mène, daß

noch ein kleiner Rest als arsenige Säure zurückbleibt, und schlägt vor, es aus Zinnlegirungen durch längeres Glühen im Kohlentiegel zu entfernen.

Ein Eisengehalt stört natürlich nicht. Obwohl Mène keine Filtration für erforderlich hält, möchte doch die Gegenwart von metallischem Kupfer z. B. sehr störend sein, da dasselbe nach der Angabe von Fuchs bei Gegenwart von viel freier Salzsäure das Eisenchlorid reducirt.

Deshalb und weil überhaupt es sich in einer getrübten Flüssigkeit schlecht operirt, wird es zweckmäßig sein, in einem geräumigen Kolben zu filtriren. Die Eisenchloridlösung wird aus Colcothar und starker Salzsäure bereitet, und nachdem sie mittelst der Margueriteschen Methode analysirt, so titrirt, daß sie in 100 C.C. 0,56 Gr. = 2 Aeq. Fe, oder was dasselbe ist, 1 Aeq. $Fe_2 Cl^3$ enthält. Dann nämlich braucht man nur 1 Aeq. Sn = 0,590 Gr. der Substanz abzuwiegen, um aus den verbrauchten C.C. direct die Procente an Zinn zu finden.

Nachdem der Zinnlösung einige Tropfen Rhodankalium zugefügt sind, setzt man aus der Burette so lange Eisenchlorid zu, bis eine bleibende blutrothe Färbung eintritt.

b. Nach Penny.

Dieser hat seine obenerwähnte unzweckmäßige Eisenbestimmung auch zur Prüfung des käuflichen Zinnsalzes benutzt. Die Reaction geht nach der Formel vor sich.

$$3\, SnO + 2\, CrO^3 = 3\, SnO^2 + Cr^2O^3.$$

Er wiegt 100 Gran Zinnsalz ab und löst andererseits 83,2 Gran saures chromsaures Kali in einer Burette auf; er will durch Versuche gefunden haben, daß letztere Menge genau 100 Gran metallischem Zinn entspricht.

Die Vollendung der Reaction erkennt er durch essigsaures Blei oder durch die Rothfärbung einer Mischung von Eisenvitriol und Rhodankalium, von der man einige Tropfen zur Zinnsalzlösung hinzufügt.

Wenn man es mit reinem Zinnsalz zu thun hat, oder wenn man sich ein hinreichend eisenfreies Zink verschaffen kann, um nicht bei der Reduction des Zinnoxyduls Eisenoxydul in die Flüssigkeit zu bekommen, so ist es am einfachsten, sich der schon so oft erwähnten Chamäleonlösung zu bedienen. Falls dieselbe in der gewöhnlichen Art (100 C.C. auf 0,56 Gr. Fe) titrirt ist, so braucht man nur 0,590 Gr. Substanz abzuwiegen, in Salzsäure oder Königswasser zu lösen, und nöthigenfalls mit Zink zu reduciren, worauf dann die bis zur Rothfärbung verbrauchten C.C. der Chamäleonlösung direct die Procente an Zinn ergeben.

§. 15.

Indigoprüfung.

Der Indigo ist ein so werthvoller Handelsartikel, er kommt in so verschiedenen Graden der Reinheit vor, daß eine genaue und einfache Analyse desselben äußerst wünschenswerth erscheinen muß. Dasjenige, was der Consument an ihm bezahlt, ist das reine Indigoblau; die Art seiner Darstellung bedingt indessen eine in sehr weiten Grenzen schwankende Beimengung von Indigleim, Indigroth und Indigbraun, sämmtlich wenig untersuchte, aber für die Färberei werthlose Stoffe, endlich von unorganischen Substanzen.

Letztere werden in der Form von Thon häufig mit Absicht zugesetzt, und liefern dann den sogenannten terrirten Indigo, der besonders in Ostindien vielfach angewendet wird, indessen wenig in europäischen Handel kommt.

Es sind nun äußerst verschiedene Vorschläge gemacht worden, das reine Indigoblau und damit den Werth des Indigo selbst zu bestimmen.

Die gewichtsanalytischen Verfahrungsarten, welche größtentheils auf der Reduction des Indigos und Wiederabscheidung des aufgelösten Indigoblaus durch Berührung mit der Luft, Auswaschen desselben, Trocknen und Wiegen beruhen, sind zeitraubend, nur für einen sehr geübten Chemiker ausführbar, und außerdem ungenau. Praktisch wichtig sind nur die maaßanalytischen und colorimetrischen Prüfungsmethoden.

Die ersteren beruhen sämmtlich auf der Entfärbung des Indigos durch Chlor. Wird Indigblau mit Oxydationsmitteln behandelt, so verändert es seine Farbe, indem meist gelbgefärbte Körper entstehen. Mit Chlor giebt es Chlorisatin und Bichlorisatin; letzteres besonders dann, wenn Chlor im Ueberschuß vorhanden ist.

Dieses letztere wird sich daher immer an den Stellen bilden, wo die chlorhaltige Flüssigkeit einfällt. Die übrigen im Indigo enthaltenen organischen Körper absorbiren zwar weniger Chlor, müssen aber doch eine constante Fehlerquelle abgeben. Die größte Schwierigkeit aber, welche dieser Oxydationsanalyse im Wege steht, ist die, daß die blaue Färbung durch verschiedene Nüancen von Grünbraunroth in's Gelbe ganz allmälig übergeht, so daß also eine scharfe Reactionsgrenze nicht gegeben ist. Das colorimetrische Verfahren ist durch andere Uebelstände beeinträchtigt; so die wechselnde Nüance bei verschiedenen Indigosorten von gleichem Gehalte, ferner die verschiedene Intensität, je nach der Art der Auflösung, Umstände, die ich unten genauer berühren werde.

Obwohl demnach die Indigoproben noch nicht den höchsten Grad der Genauigkeit erreicht haben, so will ich doch die wichtigsten derselben in Folgendem erwähnen.

a. Nach Schlumberger.

Zuerst bereitet man sich reines Indigoblau, indem man von einer Vitriolküpe den Schaum abnimmt, mit Salzsäure den Kalk auszieht, auswäscht und trocknet *).

1 Gr. von diesem reinen Indigoblau wird in einer Porcellanschale mit 12 Gr. rauchender Schwefelsäure übergossen und nachdem man sie damit mittelst eines kleinen Pistills fein verrieben, 12 — 15 Stunden an einem warmen Orte stehen gelassen, worauf man bis zu 1 Liter verdünnt. Ebenso verfährt man mit den zu prüfenden Indigosorten. Man bereitet sich nun eine schwache Chlorkalklösung von ungefähr 1^0 B und mißt davon z. B. 10 C. C. in eine Porcellanschale ab.

Mittelst einer Pipette von 1 C. C. Inhalt fügt man von der Lösung des reinen Indigo so lange hinzu, bis die Flüssigkeit grünlich braun erscheint. Alsdann mißt man die verbrauchten C. C. in einem graduirten Rohre auf einmal ab und mengt sie möglichst rasch mit neuen 10 C. C. der Chlorkalklösung. Zeigt das erhaltene Gemenge den richtigen olivenbraunen Ton, so ist die Titrirung der Chlorkalklösung hiemit beendet; wo nicht, muß man die Operation mit einer größeren oder geringeren Menge der Indigosolution wiederholen. Durch diese Art des Operirens vermeidet man am besten die Bildung des Bichlorisatins. Nun wird ganz dieselbe Operation mit der Lösung der einzelnen Indigoproben vorgenommen. Habe ich nun bei reinem Indigoblau auf das angewandte Volumen Chlorkalk z. B. 10 C. C. gebraucht, bei der zu untersuchenden Probe aber 18 C. C., so setzt man die umgekehrte Proportion an: 100 zu $x = 18 \cdot 10 \cdot$ $x = 55{,}5$ % reines Indigoblau.

b. Bolley benutzt als Oxydationsmittel das chlorsaure Kali. Wird dieses mit Salzsäure gekocht, so entwickelt es das sogenannte Euchlorinegas, ein Gemenge von Chlor und unterchloriger Säure, das indessen ganz so wie reines Chlor wirkt; man kann daher wohl sagen, 1 Aeq. chlorsaures Kali liefert beim Kochen mit Salzsäure 6 Aeq. disponibles Chlor.

Das chlorsaure Kali ist durch Umkrystallisation sehr leicht rein zu erhalten, ja es kommt sogar fast absolut rein im Handel vor.

Die Indigoprobe wird ganz so aufgelöst, wie Schlumberger angegeben, und es gelten hier auch dieselben Gewichtsverhältnisse. Das ganze Liter Flüssigkeit aber wird in eine weite Porcellanschale gebracht und nachdem man 50 Gr. starke chlorfreie Salzsäure zugesetzt, über einer Weingeistlampe fast bis zum Kochen erhitzt. Unterdessen hält man eine

*) Sollte man keine solche Küpe zur Hand haben, so kann man sich im Kleinen eine solche anstellen, indem man auf 1 Theil Indigo 3 Theile Kalk, ebenso viel Eisenvitriol und 50 Theile Wasser anwendet.

Lösung von 2,5 Gr. reinem chlorsaurem Kali in 1 Liter Wasser bereit und fügt von derselben unter beständigem Umrühren so lange hinzu, bis die Flüssigkeit grünlich zu werden anfängt. Nun darf man nur noch tropfenweise hinzufügen und muß zwischendurch aufkochen, wodurch man endlich den Punkt erreicht, wo die Flüssigkeit den letzten Schimmer von Grün verloren hat und in rothbraun überzugehen anfängt. Gleichzeitig kann man auf weißem Filtrirpapier mit der Flüssigkeit Striche machen, um so, gerade wie bei der Alkalimetrie, das Verschwinden der grünbraunen Färbung zu controliren.

Bolley hält es nicht für nöthig, die so bei verschiedenen Indigosorten erhaltenen relativen Werthe durch Vergleichung mit reinem Indigoblau auf absolute zurückzuführen und meint, daß die ersteren für die Praxis genügen.

Wenn dies auch der Fall ist, so wäre es doch sehr wünschenswerth, wenn Herr Bolley sich einmal damit befaßte, auszumitteln, ob ein bestimmtes Gewicht Indigblau unter ähnlichen Verhältnissen immer gleichviel chlorsaures Kali zu seiner Zersetzung bedarf. Ferner wäre es eine dankenswerthe Arbeit, wenn Herr Bolley den Indigblaugehalt der geprüften Sorten auch auf gewichtsanalytischem Wege, d. h. durch Reindarstellung des Indigoblaus ermittelte, um so die Menge des chlorsauren Kalis zu erfahren, die durch das Indigblau, und die, welche durch den Indigleim, in Anspruch genommen wird.

c. Die Methode nach Lindenlaub.

Es soll dies eine Verbesserung des Bolley'schen Verfahrens sein, ist aber eine entschieden von vollständiger chemischer Ignoranz zeugende Verschlechterung derselben. Herr Lindenlaub glaubt, wenn er schwefelige Säure, nota bene in einer stark sauren Flüssigkeit, mit chlorsaurem Kali zusammenbringt, daß nur der Sauerstoff der Chlorsäure Schwefelsäure bildet, daß das Chlor aber frei wird, und wenn Indigo vorhanden ist, darauf einwirkt. Seine Formel ist also:

$$5\ SO^2 + ClO^5 = Cl + 5\ SO^3.$$

Von Rechtswegen muß sie aber folgendermaßen lauten:

$$6\ SO^2 + ClO^5 + HO = 6\ SO^3 + HCl.$$

Nach dieser Andeutung ist es wohl überflüssig, auf dies Verfahren näher einzugehen.

d. Nach Reinsch (colorimetrisch).

Es wird von einer mittleren feingeriebenen Indigoprobe 0,1 Gr. abgewogen, mit 2 Gr. rauchender Schwefelsäure verrieben, worauf man noch 10 Gr. Wasser hinzufügt. Hiervon wird 1 C.C. abgemessen und in einen in C.C. getheilten Maaßcylinder gebracht, worauf mit Wasser verdünnt wird, bis eine gleichmäßige hellblaue Färbung erfolgt ist. Sollte

die Färbung zu schwach ausfallen, so kann man noch 1 Gr. der Indigolösung hinzufügen. Die Richtigkeit eines zweiten ganz gleichen Maaßcylinders ermittelt man dadurch, daß man auch in diesen 1 resp. 2 Gr. der Indigolösung bringt und ebenfalls verdünnt; die Farbe beider Flüssigkeiten muß alsdann bei gleichem Volumen auch absolut gleich sein. Die mit der ersten zu vergleichende Indigoprobe hat man nun gerade so wie diese behandelt; von der so erhaltenen Lösung bringt man wieder 1 resp. 2 Gr. in den unterdeß geleerten zweiten Maaßcylinder und verdünnt nun so weit, bis die Farbe der in dem ersten vollständig gleich ist. Man überzeugt sich davon, indem man mehrmals die Cylinder in den Händen wechselt und sie gegen das Licht betrachtet. Eine mittlere Intensität, wie man sie durch Verdünnen von 1 Gr. Indigosolution mit 20 C. C. Wasser erhält, läßt sich am schärfsten beurtheilen. Hat man zur zweiten Probe bloß 15 C. C. Wasser zusetzen dürfen, so ist der zweite Indigo nur $^3/_4$ so viel werth, als der erste.

Da reines Indigblau einen violetten Farbeton zeigt, so bedient sich Reinsch eines Bengal-Indigos prima qualité zur Vergleichung. Er schreibt vor, die Normallösung zum Vergleich aufzubewahren. Dieselbe aber wird sich mit der Zeit verschlechtern.

Diese colorimetrische Methode ist besonders deshalb nicht sehr genau, weil sich wechselnde Mengen von Indigopurpur bei der Behandlung mit Schwefelsäure bilden, die sich in Wasser nicht auflösen, sondern darin nur suspendirt bleiben. Nun ist es aber bekannt, daß die Färbung einer trüben Flüssigkeit sich nur sehr schwierig mit der einer anders gefärbten vergleichen läßt.

Besonders störend wirkt auch der Umstand, daß die Nüancen des Blaues bei den verschiedenen Indigosorten so verschieden sind. Während Bengal-Indigo sich mit reinblauer Farbe löst, zeigt Java-Indigo mehr einen violetten, andere Sorten einen mehr grünlichen Ton. So wenig man aber Roth mit Grün in seiner Intensität vergleichen kann, eben so wenig wird dies mit Genauigkeit bei so verschieden nüancirtem Blau geschehen können.

§. 16.

Die Seite 76 angegebene Zuckerbestimmung*) von Bareswill ist

*) Was die erwähnte Zuckerbestimmung anbelangt, so hat Herr Fehling sich bewogen gefunden, meine Angabe der Bereitung der Kupferlösung zu bemängeln, indem er angiebt, daß sie sich im Lichte augenblicklich zersetze. Ich kann weiter nichts dagegen einwenden, als daß eine auf diese Art bereitete Kupfer-

von Poggiale auch zur Milchzuckerbestimmung mit Erfolg angewendet worden.

Er nimmt z. B. 100 C. C. Milch, coagulirt dieselbe durch Erwärmen mit einigen Tropfen Essigsäure, filtrirt von dem Casein und der Butter ab, bringt das Filtrat in eine Burette und verfährt nun ganz, so wie es an obiger Stelle für die in Traubenzucker umgewandelte Rohzuckerlösung angegeben ist. Da der Milchzucker ebenfalls die Zusammensetzung $C^{12} H^{12} O^{12}$ hat, so ist die Berechnung ebenfalls ganz identisch. Poggiale schlägt vor, nach dieser Bestimmung die Güte der Milch, ihre Unverfälschtheit zu beurtheilen.

Fällungs-Analysen.

§. 17.

Clarck's Bestimmung des Kalk- und Bittererde-Gehaltes im Trinkwasser.

Wenn ein nicht allzustarker Gehalt der Brunnenwässer an saurem kohlensaurem Kalke für ihr Geeignetsein und ihre Annehmlichkeit zum Trinken nothwendig erscheint, so ist ein Ueberfluß dieser Kalk- und Magnesiasalze sowohl beim Trinkwasser, als auch für viele technische Zwecke, z. B. zum Kochen von Gemüsen, zum Speisen von Dampfkesseln, zum Waschen rc. *), schädlich genug, um das Bedürfniß einer einfachen und genauen Bestimmung dieser Bestandtheile hervorzurufen.

---

lösung sich in meinem Laboratorium schon über drei Jahre unverändert gehalten hat. Wenn gleich nun viele von mir bei Gelegenheit der Kupferanalyse angestellte Versuche ergeben haben, daß die Menge des vom Traubenzucker aufgenommenen Sauerstoffs zwischen 4—5 Aeq. schwankt, je nach der Menge des Kalis, der Temperatur rc., so schadet dies bei der angegebenen Methode doch durchaus nichts, wenn man die Reduction nur unter ziemlich ähnlichen Verhältnissen vornimmt und die Menge des zur Reduction eines Volumens Kupferlösung nöthigen Traubenzuckers durch vorherige Titrirung, nicht aus dem Gewicht des angewendeten Kupfervitriols findet. Die anderen, aus einer falschen Lesart entstandenen ungerechtfertigten Verweise gegen meine Methode der Stärkebestimmung gehören nicht hierher. Zur Umwandlung des Rohrzuckers oder der Stärke in Traubenzucker bedient man sich statt der Schwefelsäure, welche den Zucker leicht unter Bräunung zerstört, mit Vortheil der Phosphorsäure.

*) Die Dampfkessel werden durch solches Wasser sehr rasch mit einer Kruste von Kesselstein überzogen, die Gemüse, besonders die Hülsenfrüchte, kochen sich hart (durch Bildung von Leguminkalk), die Seife wird zersetzt und schäumt nicht rc.

In England ist nun seit einiger Zeit ein Verfahren in Gebrauch, (sogar officiell), welches bei einer sorgfältigen und gewandten Ausführung diesem Zweck vollständig entspricht.

Wenn man eine alkoholische Seifenlösung mit einer verdünnten Auflösung irgend eines Kalksalzes zusammenbringt, so wird dieselbe zersetzt und eine schwerlösliche Kalkseife gebildet.

Ueber das Eintreten dieser Zersetzung sind besonders durch Dupasquier und Maumené sehr irrige Ansichten ausgesprochen worden, welche der allgemeinen Verbreitung der Clarck'schen Analyse nach dem Festlande bis in neuester Zeit sehr im Wege gestanden haben.

Während Ersterer angiebt, daß saurer kohlensaurer Kalk, wenigstens in den gewöhnlich im Trinkwasser vorkommenden Mengen, gar nicht zersetzend auf die Seife wirke, giebt Maumené an, daß wenigstens 0,580 Gr. schwefelsaurer Kalk im Liter enthalten sein müßten, um einen Niederschlag mit Seifenlösung hervorzubringen.

Der allgemeine Gebrauch dieser Methode in England, die ausführlichen Untersuchungen von Bolley und Faist haben aber unzweifelhaft nachgewiesen, daß hier eine Zersetzung vor sich gehen muß, daß es ferner aber auf die Bildung eines Niederschlages gar nicht ankommt. Denn wenn auch die Kalkseife etwas Weniges in Wasser löslich ist, so vermag sie doch demselben, wenigstens unter den nachfolgenden Vorsichtsmaßregeln, in keinem Falle die Eigenschaft des Schäumens beim Schütteln mitzutheilen.

Da nun aber die Clarck'sche Methode im Wesentlichen darin besteht, daß man zu einem bestimmten Volumen des zu untersuchenden Wassers eine titrirte Seifenlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit beim Schütteln einen bleibenden Schaum erzeugt, so kommt es natürlich gar nicht darauf an, ob ein Niederschlag entsteht oder nicht; im Gegentheil scheint es nach den Untersuchungen von Faist und nach eigenen Versuchen, als ob die Bildung eines Niederschlages überhaupt zu vermeiden sei.

Um sich eine Normalseifenlösung zu bereiten, bedarf man vor Allem einer Normalkalklösung, da die Zusammensetzung der Seife zu verschieden ist, um durch Abwiegen derselben die richtige Titrirung zu erhalten.

Hier weichen nun die Angaben der verschiedenen Experimentatoren wesentlich von einander ab.

Clarck wendet 0,228 Gr. $CaO + CO^2$, (isländischen Doppelspath), an, löst ihn in etwas Salzsäure, dampft bis zur Neutralität ab und verdünnt bis zu 1 Liter. 100 C.C. zeigen dann, wie er es nennt, 16° Härte an. Ein Grad Härte ist 1 Gran $CaO + CO^2$ in 70000 Gran oder 1 Gallon Wasser. Da diese Art Maaß für continentale Verhält-

nisse, wo sich das Metersystem immermehr Bahn bricht, ganz unzulässig ist, so schlägt Bolley vor: unter 1° Härte einen Theil kohlensauren Kalk (oder eine entsprechende Menge Kalksalz) in 100000 Theilen Wasser zu verstehen. Er bereitet seine Normallösung, indem er 0,160 Gr isländischen Doppelspath, in Salzsäure gelöst, zu 1 Liter verdünnt und 100 C. C. zur Probe anwendet. Dies ist Wasser von 16° Härte und entspricht 0,016 Gr. $CaO + CO^2$ in 100 Gr. Jeder Grad Härte ist = 0,001 Gr. $CaO + CO^2$ in 100 Gr. oder 0,01 Gr. im Liter.

Jedenfalls am rationellsten ist Faist's Angabe. Er bestimmt den Gehalt einer neutralen Chlorcalciumlösung an Kalk, und löst soviel dann in einem Liter Wasser auf, daß auf 100 C. C. 0,120 Gr. CaO kommen.

Bei den meisten Verwendungen des Wassers kommt es nun darauf an, wie viel Kalk in demselben vorhanden ist; wie viel kohlensaurer, salzsaurer rc. Kalk aber steht erst in zweiter Linie.

Obwohl es vielleicht nahe gelegen hätte, nur 0,100 Gr. CaO im Liter anzuwenden und dies mit 10° Härte zu bezeichnen, so unterlasse ich dies doch zu erwähnen, weil, wie man unten sehen wird, eine ganz neue und nutzlose Reihe von Versuchen nöthig geworden wäre, und halte mich, da die Schattenseite dieser Methode eben in der Nothwendigkeit besteht, an oft kleinlichen Vorschriften zu halten, um völliger Genauigkeit gewiß zu sein, an die Angabe von Faist.

Die Normalseifenlösung wird nunmehr dargestellt, indem man sich zuerst aus kohlensaurem Natron und Oelsäure eine möglichst neutrale Seife darstellt.

Talgseife von Clarck und Bolley empfehlen, ist nicht zulässig, da sie sich einmal in verdünnter Lösung rasch zersetzt und andererseits in concentrirter Lösung gelatinirt. Man löst zuerst 30 Gr. dieser nach scharfem Trocknen etwa 12 % Wasser haltenden Seife in 3 Liter Alkohol von 90 % auf, filtrirt vom ausgeschiedenen kohlensauren Natron ab, und bewahrt diese Auflösung in einer gut verschlossenen Flasche auf.

Werden nun 200 Gr. obiger Lösung zuvörderst mit 150 Gr. Wasser verdünnt, um den Alkohol auf 56° zu bringen und dann 130 Gr. Alkohol von 56° zugemischt, so erhält man eine Lösung, von der ziemlich genau 45 C. C. erfordert werden, um in 100 Gr. der Normalkalklösung die 0,012 Gr. CaO, die darin enthalten sind, zu fällen und die Schaumbildung hervorzubringen. Durch Zusatz von noch etwas Seifenlösung oder Weingeist kann man nach Anstellung einer Probe leicht den genauen Titre erreichen.

Wer die Analyse häufig wiederholt, wird gut thun, sich für diese Mischung einen Maaßcylinder zu verfertigen und die obigen Mengen Wasser und Alkohol nach dem Einwiegen darauf zu markiren. Da die starke

Lösung sich sehr lange Zeit unverändert hält, so ist die Normallösung dann sehr leicht daraus hergestellt.

Nach einer Reihe von Versuchen mit Wasser von immer steigendem Kalkgehalte hat Faist *) nun folgende Tabelle aufgestellt.

	Seifenlösung;	Differenz.
100 Gr. destillirtes Wasser erfordern	1,4 C.C.	
und 0,0005 Gr. CaO erfordern	3,4 »	2,0 C.C.
0,0010 » »	5,4 »	2,0 »
0,0015 » »	7,4 »	2,0 »
0,0020 » »	9,4 »	2,0 »
0,0025 » »	11,3 »	1,9 »
0,0030 » »	13,2 »	1,9 »
0,0035 » »	15,1 »	1,9 »
0,0040 » »	17,0 »	1,9 »
0,0045 » »	18,9 »	1,9 »
0,0050 » »	20,8 »	1,9 »
0,0055 » »	22,6 »	1,8 »
0,0060 » »	24,4 »	1,8 »
0,0065 » »	26,2 »	1,8 »
0,0070 » »	28,0 »	1,8 »
0,0075 » »	29,8 »	1,8 »
0,0080 » »	31,6 »	1,8 »
0,0085 » »	33,3 »	1,7 »
0,0090 » »	35,0 »	1,7 »
0,0095 » »	36,7 »	1,7 »
0,0100 » »	38,4 »	1,7 »
0,0105 » »	40,1 »	1,7 »
0,0110 » »	41,8 »	1,7 »
0,0115 » »	43,4 »	1,6 »
0,0120 » »	45,0 »	1,6 »

Aus dieser Tabelle geht einmal hervor, daß man ein gewisses Volumen, hier von 1,4 C. C., bedarf, um das Schäumen, selbst in destillirtem Wasser, hervorzubringen; ferner daß 0,005 Gr. CaO mehr im Anfang 2 C. C., dann 1,9, dann 1,8, endlich 1,7 C. C. entspricht, daß also die zur Fällung nöthige Menge Seifenlösung mit dem steigenden Kalkgehalte etwas abnimmt.

Aus allen Diesem rechtfertigt sich also der Ausspruch, daß eine scrupulöse Genauigkeit, bei der Bereitung der Normalflüssigkeit, so wie ein ängstliches Halten an den Vorschriften mehr als irgend wo anders anzurathen ist.

Woher besonders die erhaltene Unregelmäßigkeit in den Differenzen kommt, ist schwer zu erklären.

*) Faist's Tabellen. Siehe Dingler's Journ. Band 125. Heft 1. S. 38.

Sollte vielleicht eine Verbindung von Kalkseife mit Spuren von anderen Kalksalzen bestehen, welche, je mehr Kalkseife schon gebildet wäre, um so mehr Kalk bände und also um so weniger Seifenlösung zur Zerlegung erforderte? Jedenfalls aber ist von Allen, welche sich mit dieser Analyse abgegeben haben, die Richtigkeit dieser Erscheinung anerkannt. Das zu untersuchende Wasser wird nun in eine große Glasflasche gebracht und in derselben lange Zeit geschüttelt, indem man von Zeit zu Zeit den Stopfen lichtet und die Luft aussaugt, um auf diese Art die freie Kohlensäure, die schädlich einwirken würde, zu entfernen.

Nun werden von demselben 100 C. C. abgemessen und in eine mit Glasstopfen verschlossene Flasche gebracht, und aus einer in 0,1 C. C. getheilten Burette der Normalseifenlösung nur 5—6 Tropfen auf einmal zugesetzt und nach jedem Zusatze etwas geschüttelt. So lange noch Kalk, resp. Magnesia, im Wasser enthalten ist, werden die gebildeten Schaumblasen fast augenblicklich vergehen, während bei dem geringsten Ueberschuß von Seifenlösung ein feiner, dichter, weißer, über die ganze Oberfläche hinziehender Schaum sich bildet, der den Versuchen, ihn durch Umschwenken, Neigen etc. zu zerstören, ziemlich hartnäckig Widerstand leistet, und wenn er nach etwa 5 Minuten verschwunden ist, nach einer halben Stunde Abwarten durch kurzes Schütteln von Neuem hervorgerufen wird.

Man liest nun die verbrauchten C. C. ab und sucht sie in der angegebenen Tabelle auf. Sollten sie nicht genau darin enthalten sein, so ist es doch jedenfalls leicht, die entsprechende Menge Kalk auf's Genaueste aus der Tabelle zu berechnen.

Man habe z. B. 30,5 C. C. so sind nach der Tabelle 0,0075 oder 0,008 Gr. CaO in 100 C. C. Wasser enthalten.

Erstere Zahl entspricht 29,8 C. C., letztere 31,6 C. C. Differenz pro 0,0005 Gr. 1,7 C. C.

Nun haben wir 30,5 C. C. verbraucht, also 0,7 C. C. mehr, was demnach fast genau 0,0002 Gr. entspricht. Das Wasser enthält also 0,0077 Gr. CaO oder es hat 7,7° Härte.

Man sieht, welche Genauigkeit man hierdurch erreicht, da wohl selten ein Irrthum über 0,4 C. C. vorkommen dürfte, was 0,0001 Gr. CaO, also einer verschwindenden Größe entspricht; aber freilich nur, wenigstens nach Faist's Angabe, bei so verdünnter Lösung.

Bei stark kalkhaltigem Wasser bildet sich ein Niederschlag, der an die Oberfläche steigt, einen häutigen Schaum erzeugt und dadurch Irrungen hervorbringt.

Ist dies der Fall, so braucht man das zu untersuchende Wasser nur mit dem gleichen oder mehrfachen Volumen destillirten Wassers zu verdünnen, mit 100 C. C. der verdünnten Lösung den Versuch zu wiederholen

und die gefundene Menge Kalk auf die ursprünglich angewendete Menge Wasser zu berechnen.

Die Magnesia, die in technischer Beziehung dieselbe Wirkungsweise wie der Kalk hat, wird freilich mit dem Kalk zugleich gefunden; die Angabe von Campbell aber, daß zwar Lösungen von Magnesia allein sich gerade so verhalten, wie Kalklösung von den Aequivalentverhältnissen entsprechendem Gehalte, daß aber Gemenge beider weniger Seifelösung erfordern, ist Versuchen von Faist zufolge unrichtig.

Bei Magnesia tritt manchmal, noch ehe alle Magnesia gefällt ist, ein schön weißer Schaum ein, der aber höchstens nach einer Minute wieder verschwindet, bis endlich alles gefällt ist, und dann ein bleibender, mehr häutiger Schaum erscheint. An diesem erkennt man auch die Gegenwart von Magnesia neben Kalksalz, da diese immer zuerst gefällt wird.

Nun sind noch die Ausdrücke, bleibende, temporäre und Gesammthärte des Wassers zu erklären.

Was letztere anbelangt, so bedarf dieser Ausdruck keiner weiteren Auseinandersetzung. Wenn aber neben dem kohlensauren Kalk noch andere Kalksalze vorhanden sind, so wird ersterer durch längeres Kochen gefällt werden, während letztere gelöst bleiben, wenigstens wenn man das verdampfte Wasser durch destillirtes ersetzt, damit sich kein Gyps abscheide.

Hat man nun mit 100 C. C. frischen Wassers die Operation durchgeführt, und wiederholt man dieselbe mit dem Filtrat von 100 C. C. gekochten Wassers, so wird man natürlich weniger Seifenlösung bedürfen. Dies ist die bleibende Härte. Die Differenz giebt die temporäre Härte an, d. h. die Menge Kalk, die an Kohlensäure gebunden war und durch das Aufkochen beseitigt wurde. Aus der bleibenden Härte kann man die Menge von kohlensaurem Natron berechnen, das man zusetzen muß, um das Wasser vollständig von seinen Kalksalzen zu befreien.

§. 18.

Phosphorsäurebestimmung.

a. Nach Cottereau.

Das angegebene Verfahren soll besonders auf unlösliche phosphorsaure Salze anwendbar sein.

Man soll sie nach Herrn Cottereau mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kochen, wodurch sich phosphorsaures Natron auflösen und die kohlensaure Verbindung der Base niederfallen soll. Das Filtrat soll genau mit Salpetersäure gesättigt und dann in zwei Hälften getheilt werden, die man in verschließbare Flaschen bringt.

Man setzt nun hierzu eine titrirte Silberlösung, die aus 48,57 Gr. geschmolzenem salpetersauren Silber, in einem Liter Wasser aufgelöst, besteht, und von der jeder C. C. 0,01 Gr. Phosphorsäure entspricht, und zwar so lange, bis keine Fällung mehr erfolgt, was sich leicht erkennen läßt, da gegen Ende der Operation die Flüssigkeit sich klärt, besonders wenn man nach jedem Zusatze von je einem C. C. längere Zeit schüttelt. In der zweiten Portion wird, falls die Bestimmung genauer werden soll, die Operation durch Zehntelsilberlösung beendigt.

Im Dünger wird die Phosphorsäure bestimmt, in dem man aus demselben die löslichen Salze zuerst auswäscht, und was von Phosphorsäure in denselben enthalten sein sollte, durch irgend ein Erdsalz, z. B. Chlorcalcium fällt, diesen Niederschlag wieder auswäscht und nun, mit dem rückständigen Dünger vermengt, mit kohlensaurem Natron kocht. Jedenfalls ein schwieriges Geschäft. Diese ganze Methode leidet an großer Ungenauigkeit. Sie basirt sich auf die ganz falsche Annahme, daß durch Kochen mit kohlensaurem Natron die löslichen phosphorsauren Salze vollständig zersetzt werden, und endlich verlangt sie eine vollständige Neutralisation der Lösung. Wer jemals den gelben Silberniederschlag mit Phosphorsäure gemacht hat, weiß, wie eine Spur überschüssiger Säure schon genügt, um ihn zum Verschwinden zu bringen.

Die Methode, die Chlormetalle durch Fällung der Phosphorsäure zu eliminiren, ist auch etwas sehr umständlich und kann leicht ungenau werden, da z. B. phosphorsaurer Kalk sehr gern etwas Chlorcalcium mit niederreißt.

b. Leconte giebt an, daß die Phosphorsäure aus neutralen Lösungen durch salpetersaures Uranoxyd in der Siedehitze vollständig niedergeschlagen werde.

Man soll sich eine Lösung des letzteren Salzes darstellen, wo jeder C. C. 0,001 Gr. Phosphorsäure entspricht, und nun irgend eine Menge der Phosphorsäureverbindung in einer bekannten Menge Wasser auflösen, sorgfältig neutralisiren, falls Zusatz von Säure nöthig war, 50 C. C. davon in einen Kolben bringen, aufkochen und darauf die Uranoxydlösung zusetzen, bis nach dem Absetzen des Niederschlages durch neuen Uranoxydzusatz keine weitere Trübung erfolgt.

Diese Analyse hat die Schattenseite, daß sie auf die zahlreiche und so häufig vorkommende Klasse der nur in Säure löslichen phosphorsauren Salze nicht anwendbar ist.

c. Nach Moride und Bobierre.

Ebendahin gehört auch die Methode der genannten Herren, die die Phosphorsäure durch eine titrirte Auflösung von essigsaurem Blei fällen wollen. Dagegen ist

d. die von J. v. Liebig angegebene, durch Breed ausgeführte Me-

thode, die Phosphorsäure im Harne zu bestimmen, den Aerzten besonders, sehr zu empfehlen. Breed fällt die im Harne aufgelöste Phosphorsäure durch eine möglichst neutrale Lösung von Eisenchlorid.

Man bereitet sich zuerst eine genau titrirte, möglichst eisenchlorürfreie Lösung von Eisenchlorid, indem man 15,556 Gr. reines Eisen in Salzsäure auflöst, unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne verdampft und die Masse zu zwei Liter verdünnt; 1 C.C. entspricht alsdann 0,010 Gr. Phosphorsäure. 100 C.C. des Harns werden mit essigsaurem Natron und freier Essigsäure versetzt, um alle anderen Säuren zu sättigen, und nun von der Eisenchloridlösung so lange zugefügt, bis ein Tropfen des Harns auf einem mit Ferrocyankalium getränktem Papier einen blauen Fleck hervorbringt.

Sehr sinnreich ist die Art, wie er die Filtration ersetzt. Er breitet über das Reagenspapier einen Streifen Filtrirpapier aus und läßt auf dieses den Tropfen fallen.

Bringt die durchdringende Flüssigkeit auf dem unteren Papiere den Flecken hervor, so kann man sicher sein, daß man einen Ueberschuß von Eisenchlorid zugesetzt hat.

Eine neue Probe mit demselben Harne angestellt, wird, falls es nöthig, ein noch genaueres Resultat geben, da man hier durch die vorhergehende Analyse auf den Zeitpunkt der Beendigung aufmerksam geworden ist.

§. 19.

Blausäurebestimmung nach J. v. Liebig.

Diese ausgezeichnete maaßanalytische Bestimmung eignet sich vortrefflich zur Prüfung der medicinischen Blausäure, sowie der blausäurehaltigen Präparate, wie Bittermandelwasser, endlich auch zur Analyse des in der Technik zur galvanischen Vergoldung so häufig angewendeten Cyankaliums. Sie ist um so wichtiger, als diese Präparate so äußerst leicht veränderlich sind. Wenn man eine Flüssigkeit, welche Blausäure enthält, mit Aetzkali im Ueberschusse versetzt und dann eine Auflösung von salpetersaurem Silber hinzutröpfelt, so verschwindet der anfangs entstehende Niederschlag beim Umschütteln sogleich wieder, und zwar so lange, bis soviel salpetersaures Silber gelöst ist, um mit der Hälfte der darin enthaltenen Blausäure Cyansilber zu bilden. Es entsteht nämlich die Verbindung $Cy\,Ag + Cy\,Ka$, die durch überschüssiges Aetzkali nicht weiter zersetzt wird und in denselben unverändert löslich ist.

Kommt ein Ueberschuß von Silbersalz hinzu, so giebt auch das Cyankalium ein Cyan ab und es fällt Cyansilber nieder. Ist Chlorkalium in der Flüssigkeit enthalten, oder hat man dasselbe absichtlich zugesetzt, so

bleibt die Reaction doch dieselbe. Das Chlorsilber verhält sich nämlich ganz analog dem Cyansilber.

Die Silberlösung wird nach Liebig so titrirt, daß auf 1 Liter 5 Gr. metallisches Silber kommen. Man löst dasselbe in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ein, schmilzt und löst nun in Wasser.

Da nun 2 Aeq. Blausäure = 54 und 1 Aeq. Silber = 108, so entspricht 1 C. C. der Silberlösung, der 0,005 Gr. Silber enthält, nach der Formel 108 : 54 = 5 : x = 0,0025 Gr. wasserfreier Blausäure. Vielleicht wäre es besser: 1 Aeq. Ag = 10,8 Gr. Silber in einem Liter Auflösung und 54 Gr. Flüssigkeit, oder 0,540 Gr. des festen Cyankaliums abzuwiegen. Jeder verbrauchte C. C. der Silberlösung entspricht dann 0,0108 Gr. Ag oder 0,0054 Gr. CyH, oder bei der angedeuteten Menge CyKa 1%, bei der verdünnten Blausäure 0,01%.

Das Verfahren ist nunmehr sehr einfach: Die abgewogene oder abgemessene Blausäure wird in einen Kolben gebracht, mit einigen Tropfen Aetzkalilösung alkalisch gemacht, und nun aus der Bürette so lange Silberlösung zugefügt, bis eine schwache bleibende Trübung entsteht.

Die verbrauchte Menge der Silberlösung wird abgelesen und nach obiger Angabe berechnet. Kirschlorbeerwasser, das einentheils sehr wenig Blausäure enthält und vollständig klar ist, wird direct, aber am besten mit einer Zehntelsilberlösung geprüft. Bittermandelwasser, das durch Oeltröpfchen meistens schon getrübt ist, muß vorher mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser versetzt werden, bis es durch Auflösung des Oels klar geworden ist.

Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, daß sie durch Gegenwart von Salzsäure und Ameisensäure, die so leicht aus der Blausäure entsteht, nicht im mindesten beeinträchtigt wird, und daß sie ferner nicht auf dem Aufhören einer Fällung, was immer schwierig zu erkennen ist, sondern auf dem Beginnen einer solchen basirt ist.

Für Pharmaceuten, welche nicht im Besitz einer Bürette sind, giebt Liebig auch eine Methode an, mit Hülfe einer gewöhnlichen Tarirwaage diese Analyse auszuführen. 63 Gr. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd werden zu 6000 Gr. Flüssigkeit aufgelöst. Man wiegt dann irgend eine Menge dieser Lösung in ein Medicinglas ab. Außerdem 60 Gr. Blausäure, die man nun mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Kali und Kochsalzlösung versetzt. Nun fügt man von der Silberlösung so viel zu, bis eine bleibende Trübung entsteht und erfährt durch Zurückwiegen, wie viel man von derselben verbraucht hat. 300 Gr. derselben entsprechen 1 Gr. wasserfreier Blausäure.

§. 20.

Bestimmung von Kochsalz (und anderen Chlormetallen), Quecksilber und Harnstoff von J. v. Liebig.

Diese drei maaßanalytischen Bestimmungen sind erst in der neuesten Zeit von Liebig aufgefunden, und besonders in ihrer Anwendung auf die Analyse des Harns näher studirt worden, wodurch, wie es scheint, der pathologischen Diagnostik ein sehr wichtiger Dienst geleistet worden ist.

Sie sind so genau mit einander verbunden, daß sich der Verfasser gezwungen sieht, sie, wie es auch Liebig gethan, in einigem Zusammenhange zu betrachten.

Zuerst die Grundsätze, auf welchen sie beruhen.

Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird in neutralen oder schwach alkalischen Harnstoffauflösungen ein weißer gelatinöser Niederschlag hervorgebracht*).

Durch Sublimat oder Quecksilberchlorid ist dies nicht der Fall.

Bringt man Chlormetalle mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zusammen, so entstehen einerseits salpetersaure Salze, andererseits Sublimat, der bei hinreichender Concentration in blätterigen Krystallen anschießt: $ClM + HgO + NO^5 = ClHg + MO + NO^5$. Eine Harnstofflösung, welche Kochsalz enthält, wird bei Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd erst dann einen Niederschlag geben, wenn alles Kochsalz zerlegt ist**).

Ein Aequivalent Kochsalz entspricht einem Aequivalent salpetersaurem Quecksilberoxyd. Ist daher der Gehalt der Quecksilberlösung bekannt, so ergiebt das bis zur Trübung verbrauchte Volumen derselben durch eine einfache Berechnung den Gehalt an Chlormetallen in der zu untersuchenden Flüssigkeit.

Ist der Gehalt an Kochsalz bekannt, so läßt sich umgekehrt auch der Gehalt an Quecksilberoxyd bestimmen.

Der Niederschlag, welcher durch phosphorsaures Natron in einer salpetersaurem Quecksilberoxydauflösung hervorgebracht wird, löst sich durch

---

*) Ueber die höchst interessanten Verbindungen des Quecksilber- und Silberoxydes mit reinem und salpetersaurem Harnstoffe, siehe Annalen der Chemie LXXXV. S. 289.

**) Der scheinbare Widerspruch, dem wir später bei der Harnstoffbestimmung begegnen werden, wird sich auflösen, wenn man bedenkt, daß obiger Ausspruch nur so lange gilt, als die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer ist. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron giebt eine mit Harnstoff versetzte Sublimatlösung auch einen Niederschlag, der so lange noch weiß ist, als noch unverbundener Harnstoff vorhanden ist.

Kochsalzzusatz wieder auf, indem wiederum Sublimat gebildet wird, der mit obigem Salze keinen Niederschlag giebt.

Eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt und dabei möglichst neutral gehalten, giebt erst dann durch einen Ueberschuß von kohlensaurem Natron einen gelben Niederschlag, wenn aller Harnstoff als $\overset{+}{U} + 4 Hg O$ gefällt und ein kleiner Ueberschuß von salpetersaurem Quecksilberoxyd vorhanden ist.

1) Kochsalzbestimmung.

Diese Bestimmung erscheint besonders passend zur Analyse von Harn, da in demselben schon Harnstoff vorhanden ist. Bei der Analyse von Salzsoolen, Meerwasser ꝛc. sind einige Modificationen nothwendig. Bei allen diesen Substanzen darf man nicht vergessen, daß auch die anderen Chlormetalle, wie Chlorkalium, Chlorcalcium und Chlormagnesium ganz so wie das Chlornatrium die Bildung von Sublimat veranlassen. Da indessen das Kochsalz immer in überwiegend großer Menge vorhanden sein wird, so wird man keinen großen Fehler begehen, wenn man alles gefundene Chlor als Chlornatrium berechnet.

Vor Allem muß man sich eine Lösung von reinem salpetersauren Quecksilberoxyd verschaffen, die von fremden Metallen, wie Wismuth, Blei und Silber und endlich von Quecksilberoxydul frei sein muß, da alle diese Substanzen mit Chlormetallen auch ohne Gegenwart von Harnstoff eine Trübung geben. Dieselbe würde gleich anfangs entstehen und falls sie bedeutender wäre, die Operation unmöglich machen.

Vorausgesetzt, man habe solches reine Quecksilber zu seiner Disposition, so braucht man nur 17,06 Gr. davon abzuwiegen, in ein Becherglas zu bringen und so lange mit starker, chlorfreier Salpetersäure von 1,425 specif. Gewicht zu erwärmen, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt und ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Chlornatrium geprüft, keine Trübung durch Quecksilberchlorür mehr zeigt.

Daß man, um das Verspritzen zu vermeiden, das Becherglas sorgfältig bedeckt halten muß, begreift sich leicht. Um einen Ueberschuß von Salpetersäure zu vermeiden, verdampft man im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz.

Sollte sich beim Verdünnen mit Wasser basisches Salz ausscheiden, so kann man nach Abgießen des Klaren es mit wenig Tropfen Salpetersäure zum Verschwinden bringen. Die Flüssigkeit, auf ein Liter verdünnt, liefert eine Normallösung, von der jeder C. C. 10 Mgr. Kochsalz entspricht.

Da indessen bei den erwähnten Operationen ein kleiner Verlust nicht zu vermeiden sein dürfte, so ist es besser, eine etwas größere Quantität Quecksilber aufzulösen, und dann die erhaltene, vom basischen Salz, falls

es nöthig, abfiltrirte Lösung an einer Normalkochsalzlösung zu prüfen und danach zu reguliren.

Sollte, wie zu erwarten steht, das nöthige reine Quecksilber nur mit Schwierigkeit zu beschaffen sein, so ist es rathsamer, sich erst durch gelindes Erwärmen von überschüssigem Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu verschaffen, dieselbe dann durch Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure von der anhaftenden Mutterlauge und damit von den fremden Metallen zu befreien, und nun durch Eindampfen mit starker Salpetersäure in Quecksilberoxyd zu verwandeln.

Die Titrirung dieser Quecksilberlösung kann auf sehr mannigfachem Wege vorgenommen werden. Entweder ermittelt man den Gehalt eines bestimmten Volumens am Quecksilberoxyd, auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällung mit Aetzkali oder mit Schwefelwasserstoffgas, oder man wendet das unten angegebene, maaßanalytische Verfahren an. Am besten indessen ist es, wenn man die Titrirung nach den Ergebnissen einer Probe vornimmt, die mit einer mit Harnstoff versetzten Normalkochsalzlösung vorgenommen wird. Hier hat man den Vortheil, daß die kleinen Abweichungen, welche etwa bei der wirklichen Analyse vorkommen, schon bei der Titrirung ihren Einfluß geübt haben und dadurch compensirt werden.

Die nöthige Normalkochsalzlösung, die Basis dieser, sowie auch der folgenden Bestimmungen, soll nach Liebig einen Gehalt von 20 Gr. Kochsalz im Liter oder 0,200 Mgr. in 10 C. C. haben und kann sehr einfach durch Abwiegen der erwähnten Quantität, und Auflösen zu 1 Liter erhalten werden.

Gestützt indessen auf die durch vielfältige Versuche constatirte Erscheinung, daß eine, bei den Temperaturen zwischen 12° bis 24° C. bereitete, gesättigte Kochsalzlösung*) immer genau gleichviel Kochsalz, nämlich 3,184 Gr., in 10 C. C. enthält, kann man auch hierbei (und damit bei dieser ganzen Reihe von Analysen) die Waage entbehren. Eine einfache Rechnung zeigt, daß man obige Normalsalzlösung erhält, indem man entweder 20 C. C. der gesättigten Lösung zu 318,4 C. C., oder 62,8 C. C. zu einem Liter verdünnt.

10 C. C. dieser Normalsalzlösung werden in ein Becherglas gebracht und mit 3 C. C. einer Auflösung von 4 Gr. reinem Harnstoff in 100 C. C. Wasser versetzt. Diese Menge Harnstoff (0,120 Gr.) genügt vollständig zur Bildung der Endreaction. Man mißt dieses Volumen in

*) Man erhält dieselbe, indem man gut krystallisirtes, farbloses Steinsalz gröblich zerschlägt, mit destillirtem Wasser übergießt und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen läßt.

einem engen Reagenzrohre ab, wobei es natürlich auf ein Paar Tropfen mehr oder weniger nicht ankommt.

Die Quecksilberlösung wird unter beständigem Umrühren aus einer Bürette zugegeben, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und das bis dahin verbrauchte Volumen abgelesen. Sollte dieselbe sich noch zu concentrirt erweisen, so darf man diesen Versuch noch nicht der späteren Verdünnung zu Grunde legen. Man verdünnt dann soweit, daß damit voraussichtlich der gewünschte Titre (20 C. C. Quecksilberlösung auf 10 C. C. Normalkochsalzlösung) nahezu erreicht wird, und wiederholt den obigen Versuch. Nach dem nun erhaltenen Resultate kann man jetzt die Normalverdünnung vornehmen.

Ein Controlversuch muß endlich bestätigen, daß man auf obige 10 C. C. Normalsalzlösung (= 0,200 Gr. C. C. Na) 20 C. C. der Normalquecksilberlösung bedarf, von der also ein jeder C. C. 10 Mgr. Kochsalz entspricht.

Den Grad der schließlich entstandenen Trübung muß man sich wohl einprägen. Besser ist es wohl, bei jedem Versuche ein Glas mit einem nahezu gleichen Volumen Wasser zur Hand zu haben, dem man kein Kochsalz, aber ebenfalls 3 C. C. Harnstofflösung und 1 — 2 Tropfen Normalquecksilberlösung zusetzt. Die kaum zu vermeidenden Spuren von Blei, Wismuth, Silber in der Quecksilberlösung veranlassen häufig ein schwaches Opalisiren, das sich indessen im Laufe der Operation nur unwesentlich vermehrt und sehr wohl von der plötzlichen wolkigen Trübung unterscheiden läßt, welche die Bildung der Harnstoff-Quecksilberoxydverbindung und damit die Beendigung der Analyse anzeigt. Die erwähnte Harnstoffverbindung ist in verdünnter Salpetersäure etwas löslicher, als in reinem Wasser, und in diesem wieder mehr, als in einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff.

Bei der Titrirung mit der Normalkochsalzlösung, die keine fremden Salze und nur eine geringe Menge Harnstoff enthält, wird man daher einen kleinen Ueberschuß von Quecksilberlösung zufügen müssen, weil die ersten Spuren des Niederschlags durch die frei gewordene Salpetersäure gelöst werden.

Beim Harn dagegen wird die Salpetersäure zum Theil wenigstens durch den überschüssigen Harnstoff gebunden, und bei der Prüfung von Soda*) und Glaubersalz auf ihren Kochsalzgehalt bildet sie saure schwefelsaure Salze, die ebenfalls nicht lösend wirken.

Aus diesem Grunde muß man, bei sehr genauen Analysen, den Fehler gleich bei der Titrirung zu vermeiden suchen, entweder wie Liebig vor-

---

*) Die Soda muß natürlich vorher mit Schwefelsäure neutralisirt werden, deren Menge man aus der vorhergehenden alkalimetrischen Prüfung kennt.

schlägt, indem man 5 C. C. einer gesättigten Glaubersalzlösung zusetzt*), oder, wie es dem Verfasser wenigstens bei Harnanalysen passender erscheint, indem man die Quantität des zugefügten Harnstoffs vermehrt. Nachdem so die Normallösung bereitet ist, schreitet man zur eigentlichen Analyse.

Von den zu untersuchenden Soolen, dem Glaubersalz, der Soda, wiegt oder mißt man soviel ab, als ungefähr 0,200 Gr. Chlornatrium enthalten kann, löst in nicht allzuviel Wasser auf und fügt das angegebene Volumen Harnstofflösung und dann die Quecksilberlösung aus der Bürette so lange zu, bis eine bleibende wolkige Trübung sich zeigt.

Der Harn muß erst von phosphorsauren und schwefelsauren Salzen durch Zufügen von Barythydrat und salpetersaurem Baryt befreit werden.

Man bereitet sich von den angegebenen Salzen kalt gesättigte Lösungen und vermischt 1 Volumen der ersten mit 2 Volumen der andern.

Mit dem zu untersuchenden Harne füllt man einen mit einer aufgeschliffenen Platte verschließbaren Cylinder zweimal bis zum Ueberfließen an, fügt dann noch einen Cylinder voll der angegebenen gemischten Barytlösung hinzu, und filtrirt den entstandenen Niederschlag durch ein nicht genäßter Filter ab.

Von dem Filtrat nimmt man 15 C. C., die 10 C. C. frischem Harn entsprechen, am besten mit einer Pipette à l'ecoulement, und verfährt dann ganz so wie angegeben, natürlich ohne weiteren Harnstoffzusatz.

Sehr interessant ist der geringe Gehalt des Urins an Kochsalz, wenn er nach vorhergegangenem Biergenuß gelassen wird.

Die angegebene Chlorbestimmung ist, wie dies vielfältige Versuche dargethan, ebenso genau, als die mittelst salpetersaurem Silberoxyde und zeichnet sich vor derselben durch große Schnelligkeit der Ausführung vortheilhaft aus. Wird eine tritirte Silberlösung zum Fällen des Chlors benutzt, so muß man jedesmal längere Zeit schütteln, ehe man die Flüssigkeit so klar erhält, daß man das Aufhören der Reaction erkennen kann. Hier hingegen wird die Beendigung der Analyse durch das Anfangen der Reaction angezeigt, was bekanntlich bedeutend einfacher ist.

2. Quecksilberbestimmung.

Diese Methode ist, wie wir gleich sehen werden, nur dann anwendbar, wenn das Quecksilber in der Form von salpetersaurem Quecksilberoxyd erhalten werden kann. Sublimat und Kalomel müßten erst mit Kali zersetzt

*) Schwefelsaures Natron giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gelben mineralischen Turpeth oder basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd, mit Sublimat nicht. Ist indessen Harnstoff vorhanden, so entsteht statt dessen eine Verbindung von Schwefelsäure, Harnstoff und Quecksilberoxyd, die weniger leicht löslich ist, als die correspondirende Salpetersäureverbindung.

und der wohl ausgewaschene Niederschlag muß in Salpetersäure wieder aufgelöst werden. Es dürfen ferner keine anderen Metalle zugegen sein, die durch phosphorsaures Natron oder durch Chlormetalle gefällt werden. Ihre Anwendung ist daher auf nur wenige Fälle beschränkt, und **Liebig** hat sie besonders nur zur Analyse der Quecksilberlösungen bestimmt, welcher er sich bei der vorhergehenden Analyse bedient. Es werden daher wenige Worte genügen. Wird zu einer nicht zu sauren Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyde gewöhnliches phosphorsaures Natron ($^3NaO + HO + SO^5$) gesetzt, so entsteht ein weißer voluminöser Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyde, der indessen nach kurzer Zeit schwer und körnig wird.

Durch Sublimat wird dagegen keine Fällung erhalten, und daraus folgt, daß der erwähnte Niederschlag, wenigstens so lange er noch voluminös ist, durch Kochsalzzusatz wieder aufgelöst werden kann. Auf 1 Aeq. Quecksilberoxyd braucht man 1 Aeq. Kochsalz.

Wenn man also zu einer salpetersauren Quecksilberoxydlösung zuerst eine Lösung von phosphorsaurem Natron und dann allmälig eine titrirte Kochsalzlösung zusetzt, so wird ein Punkt eintreten, wo die anfangs entstandene Fällung wieder vollständig verschwunden und die Flüssigkeit wieder klar geworden ist.

Das hierzu verbrauchte Volumen Kochsalzlösung giebt dann direct die Menge des enthaltenen Quecksilberoxydes.

Da indessen das Aequivalent des Kochsalzes 58,6 nur etwa halb so groß, als das des Quecksilberoxydes ist, so verdoppeln sich die bei der Analyse begangenen Fehler durch die Berechnung, und die Bestimmung ist daher weniger genau als die vorige.

Die Normalkochsalzlösung erhält man, indem man 10,852 Gr. Chlornatrium zu einem Liter, oder 20 C. C. der gesättigten Kochsalzlösung (6,368 Gr. ClNa) zu 586,8 C. C. auflöst.

In beiden Fällen erhält man eine Normallösung, welche in jedem C. C. 0,010852 Gr ClNa, entsprechend 0,020 Gr Quecksilberoxyd enthält.

Hier, wie in voriger Analyse, ist die ungefähre Annäherung in der Verdünnung der Quecksilberlösung zur Erreichung der möglichsten Genauigkeit nothwendig.

Maß mißt daher zuerst 10 C. C. der Normalsalzlösung ab, versetzt sie mit 4 C. C. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron, und setzt nun die vorhandene Quecksilberlösung tropfenweise so lange zu, bis eine bleibende Trübung entsteht.

Hat man hierzu etwa 5 C. C. gebraucht, so bringt man den Rest der Quecksilberlösung durch Zufügen von gleichviel Wasser auf das doppelte Volumen, mißt 10 C. C. ab, und versetzt sie in einem Becherglase mit der erwähnten Menge phosphorsauren Natrons. Die Bürette ist schon mit der

Normalkochsalzlösung gefüllt, und man läßt dieselbe nunmehr unter beständigem Umrühren so lange zufließen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Natürlich bedarf man dazu eines kleinen Ueberschusses, der indessen dadurch vermindert wird, daß das phosphorsaure Quecksilberoxyd an und für sich etwas löslich in Wasser ist. Will man jedoch die höchste Genauigkeit erreichen, so giebt man nun eine gleiche Menge Kochsalzlösung, als man zu den 10 C. C. Quecksilberlösung gebraucht hat, in ein Becherglas, setzt etwas phosphorsaure Natronlösung hinzu, und fügt alsdann soviel von der zu untersuchenden Quecksilberlösung aus einer Bürette hinzu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Man braucht etwas mehr davon als nöthig, findet daher durch diesen Versuch den Quecksilbergehalt etwas zu niedrig.

Gesetzt, im Versuche *a* habe man

	für 10 C.C. Quecksilberlös. gebraucht	12,5 C.C. Kochsalzlös.,	
im Versuche *b*	» 10,25 » » »	12,5 » »	
so giebt dies	20,25 C. C. Quecksilberlösung	= 25 C. C. Kochsalzlös.,	

oder, da jeder C. C. der letzteren 0,020 Gr. Quecksilberoxyd entspricht, so sind in den 20,25 C. C. der Quecksilberlösung 0,500 Gr. HgO enthalten, in jedem einzelnen C. C. daher 0,0246 Gr. HgO.

Statt des phosphorsauren Natrons kann man auch pyrophosphorsaures Natron, neutrales chromsaures Kali, und andere Salze benutzen, falls sie nur die Eigenschaft besitzen, wohl durch salpetersaures Quecksilberoxyd, nicht aber durch Sublimat gefällt zu werden.

Die Auflöslichkeit des phosphorsauren Quecksilbers durch Kochsalz kann in einigen Fällen zum Trennen des Quecksilbers von anderen Metallen angewendet werden, insofern nämlich, als die phosphorsauren Salze derselben nicht in Kochsalz löslich sind.

3. Harnstoffbestimmung.

Für die medicinische Diagnose ist die rasche, einfache und genaue Ermittelung des Harnstoffs im Harn von großer Wichtigkeit. Früher bestimmte man ihn durch Abdampfen, Zusatz von Salpetersäure, und Wiegen des auskrystallisirten salpetersauren Harnstoffes.

Viel genauer sind die Methoden von Ragsky und Heintz, die das Ammoniak (als Platinsalmiak) bestimmen, welches bei der Zerlegung des Harnstoffs durch Erhitzung mit Schwefelsäure entsteht, und von Bunsen, welcher den kohlensauren Baryt wiegt, der entsteht, wenn man ein bekanntes Volumen Harn mit Chlorbaryum versetzt, in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit einer Temperatur von 150° — 180° C. aussetzt.

Diese Methoden, so genau sie auch in der Hand eines geschickten Chemikers sind, erfordern doch zuviel manuelle Geschicklichkeit, um die Wünsche der Aerzte vollständig zu befriedigen. Dagegen steht zu hoffen, daß die jetzt

zu erwähnende Methode allen diesen medicinischen Anforderungen vollständig Genüge leisten wird.

Wie gleich im Anfange dieses Paragraphen erwähnt ist, giebt eine neutrale Harnstoffauflösung, wenn sie mit salpetersaurem Quecksilberoxyde zusammengebracht und dabei durch wiederholtes Zufügen kleiner Mengen von Barytwasser oder kohlensaurem Natron immer neutral gehalten wird, einen weißen, gelatinösen Niederschlag, der auf 1 Aeq. Harnstoff immer 4 Aeq. Quecksilber enthält. Dieser Niederschlag bildet sich, so lange noch eine Spur unverbundener Harnstoff vorhanden ist. Erst wenn aller Harnstoff gebunden und ein kleiner Ueberschuß von Quecksilberoxyd vorhanden ist, bildet sich beim weiteren Zufügen von kohlensaurem Natron ein gelbbrauner Niederschlag von Quecksilberoxyd oder basisch salpetersaurem Salze *).

Auf dieser Reaction beruht das von Liebig angegebene Verfahren. Zuerst muß man sich eine Normalquecksilberlösung bereiten. Aus dem Aequivalentverhältniß ergiebt sich, daß auf 0,100 Gr. Harnstoff 0,720 Quecksilberoxyd zur Fällung zu nehmen sind:

$$(C^2 H^4 N^2 O^2) = 60 : (4\ HgO)\ 432 = 100 : x \cdot x = 0{,}720.$$

Um aber die Reaction mit dem kohlensauren Natron zu geben, muß ein kleiner Ueberschuß vorhanden sein, der nach Liebig's Erfahrungen auf obige Mengen etwa 0,052 beträgt; im Ganzen also 0,772.

Das Liter der Normalquecksilberlösung muß demnach 77,2 Gr. Quecksilberoxyd oder 71,48 Gr. reines Quecksilber enthalten, wenn der C. C. dieser Flüssigkeit 0,010 Gr. Harnstoff entsprechen soll.

Man bereitet diese Normallösung ganz wie oben bei der Kochsalzbestimmung angegeben, entweder durch Abwiegen von reinem Quecksilber, oder aus reinem salpetersaurem Quecksilberoxydul, durch Kochen mit Salpetersäure, indem man den Oxydgehalt der erhaltenen Lösung auf irgend eine der angegebenen Methoden ermittelt und nach den erhaltenen Daten verdünnt. Um zuletzt eine Verification des Titers vorzunehmen, wendet man eine Auflösung von 4 Gr. reinem Harnstoffe, in 200 C. C. Wasser gelöst, an. Man mißt 10 C. C. derselben = 0,200 Gr. ab, und setzt von der möglichst neutralen Normalquecksilberlösung so lange zu, als der Niederschlag oder die Verdickung der Flüssigkeit noch stärker wird, indem man von Zeit zu Zeit, falls es nöthig, mit ein Paar Tropfen kohlensaurem Natron neutralisirt.

---

*) Läßt man die gallertartige Harnstoff-Quecksilberoxyd-Verbindung in der schwach sauren Flüssigkeit einige Zeit stehen, so bildet sich die in sechsseitigen Blättchen krystallisirende Verbindung $^3HgO + \overset{+}{U}$ und Quecksilber löst sich auf, das nun im Filtrat durch kohlensaures Natron nachgewiesen werden kann.

Gegen das Ende des Versuchs nimmt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der dicklichen Flüssigkeit heraus, und prüft mit einem Uhrglase, ob ein Tropfen kohlensauren Natrons noch eine weiße Fällung erzeugt, oder ob sich schon eine gelblich braune Haut von Quecksilberoxyd bildet. Geschieht dies, so ist der Versuch beendet. Bei einer richtig titrirten Normalquecksilberlösung muß dies nach Verbrauch von 20 C. C. der Fall sein.

Bei Anwendung dieser Flüssigkeit auf Harn sind indessen noch einige Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, ohne die man kein ganz genaues Resultat erzielen kann.

Zuerst müssen die phosphorsauren und schwefelsauren Salze durch die erwähnte gemengte Barytflüssigkeit entfernt werden. Man verfährt ganz so, wie oben angegeben, und wendet ebenfalls 15 C. C. des Filtrats = 10 C. C. frischem Harn an.

Wäre der Harn nun kochsalzfrei, so könnte man damit ganz wie mit einer reinen Harnstofflösung verfahren.

Das Kochsalz wandelt aber das Quecksilberoxyd, wie wir gesehen, in Sublimat um, der nicht fällend auf den Harnstoff wirkt, wenigstens nicht in schwach saurer oder neutraler Lösung. Man sollte demnach denken, daß durch kohlensaures Natron gleich anfangs gelbes Quecksilberoxydhydrat gefällt werden würde. Dies ist indessen nicht der Fall; so lange noch Harnstoff vorhanden ist, fällt eine weiße Verbindung nieder, indem er bei Gegenwart von Alkalien auch dem Sublimat das Quecksilberoxyd entzieht. Das neuentstandene Chlornatrium giebt bei neuem Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyde wieder Sublimat, auf Zusatz von kohlensaurem Natron wieder Harnstoffniederschlag. So dauert das Spiel der Reactionen fort, bis aller Harnstoff gefällt ist. Nun sollte man denken, wird doch gleich durch kohlensaures Natron eine Gelbfärbung eintreten. Die Flüssigkeit ist indessen sauer; es bildet sich daher saures kohlensaures Natron, das den Sublimat nicht fällt. Hält sich der Kochsalzgehalt in den gewöhnlichen Gränzen, so ist es bald vollständig zur Sublimatbildung verbraucht, und das nun überschüssig zugesetzte salpetersaure Quecksilberoxyd wird braun gefärbt. Aber auch wenn mehr Kochsalz vorhanden ist, sich demnach mehr Sublimat bildet, tritt endlich ein Punkt ein, wo die freiwerdende Kohlensäure nicht genügt, um alle Fällung von Quecksilberoxyd zu verhindern. Wie dem übrigens auch sei, so hat die Erfahrung festgestellt, daß man nicht viel von der Wahrheit abweicht, wenn man, um den richtigen Harnstoffgehalt zu finden, bei mehr oder weniger Kochsalzgehalt des Harns, von den verbrauchten C. C. der Quecksilberlösung 2 abzieht und den Rest auf Harnstoff berechnet.

Sicherer und besser ist es jedenfalls, wenn man durch einen vorläufigen Versuch nach Methode 1 den Kochsalzgehalt des Harns ermittelt, und dasselbe durch Zusatz der eben genügenden Menge von salpetersaurem Silber

vorher in salpetersaures Natron umwandelt. Zu diesem Ende bereitet man sich eine titrirte Auflösung von geschmolzenem salpetersauren Silber, die der ad 1 erwähnten Normalquecksilberlösung correspondirt, also pro Aequivalent 1 Aeq. Silber enthält. Man erhält dieselbe, indem man 11,601 Gr. Höllenstein zu 400 C. C. auflöst.

1 C. C. enthält 29,01 Milligramm salpetersaures Silberoxyd, die, ebenso wie 1 C. C. der ersten Normalquecksilberlösung, 10 Mgr. Kochsalz entsprechen.

Hat man demnach auf 15 C. C. des durch Baryt gefällten Harns z. B. 17,5 C. C. der ersten Normalquecksilberlösung verbraucht, so mißt man 2 × 15 oder 30 C. C. des Harns ab, versetzt mit 2 × 17,5 C. C. der Silberlösung, filtrirt von dem Chlorsilber ab, und verwendet von dem Filtrat die Hälfte des Gesammtvolumens, also 32,5 C. C. zur Harnstoffbestimmung, die dann genau 10 C. C. frischem Harn entsprechen.

Zum Schluß muß ich noch einiger Correctionen erwähnen, die durch den größeren oder geringeren Harnstoffgehalt geboten sind.

Die Titrirung ist mit einer Lösung von 2 % Harnstoffgehalt vorgenommen worden. Auf 15 C. C. derselben brauche ich 30 C. C. der Quecksilberlösung. Ich habe im Ganzen also 45 C. C., und 30 × 5,2 Mgr. = 0,156 Quecksilberoxyd im Ueberschuß, in jedem C. C. des Gemenges daher 3,47 Mgr.

Wende ich aber einen Harn an, der 4 % Harnstoff enthält, so habe ich 60 C. C. Quecksilberlösung nothwendig, daher 75 C. C. mit 0,312 Gr. Quecksilberoxyd im Ueberschuß, oder in jedem C. C. 4,16 Mgr., dies ist zu viel. Ich muß daher, nachdem die Gelbfärbung eingetreten ist, zusehen, wie viel C. C. über 30 C. C. ich verbraucht habe, und halb so viel reines Wasser (also hier 15 C. C.) zusetzen, und werde alsdann finden, daß noch mehrere Tropfen Quecksilberlösung nöthig sind, damit die gelbe Färbung durch kohlensaures Natron wieder eintrete.

Bei sehr harnstoffarmem Harn tritt der entgegengesetzte Fehler ein.

Brauche ich auf 15 C. C. nur 20 C. C. Quecksilberlösung, so habe ich in den erhaltenen 35 C. C. nur 0,104 Gr. Quecksilberoxyd im Ueberschuß, daher im C. C. nur 3 Mgr., also zu wenig; ich muß daher etwas mehr Normallösung zusetzen, als dem Harnstoffgehalt entspricht. Die Erfahrung hat gezeigt, daß es genügt, von der gefundenen Menge auf je 5 C. C., welche man weniger als 30 C. C. gebraucht hat, 0,1 abzuziehen; in dem erwähnten Falle also 0,2 C. C., so daß 19,8 C. C. übrig bleiben, die 0,198 Gr. Harnstoff entsprechen.

§. 21.

Bestimmung des Goldes nach Henry.

Die Bestimmung des Goldes nach O. Henry durch Reduction des Goldes mittelst Kupfers und Fällung des aufgelösten Kupfers durch eine titrirte Ferrocyankaliumlösung, steht auf dem Papier, ist aber wohl niemals im Ernst versucht worden, daher ich sie hier nur geschichtlich erwähne.

Analysen